

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA MAÎTRISE
EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES
(FORMATION BIDIPLOMANTE - LIMOGES)

PAR
ADRIEN RATIER

ÉVALUATION DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE D'IONS DES
FIBRES LIGNO-CELLULOSIQUES PHOSPHORYLÉES

JANVIER 2017

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

Ce mémoire a été dirigé par :

François Brouillette, Ph.D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Directeur de recherche, Grade	Rattachement institutionnel

Rachida Zerrouki, Ph.D.	Université de Limoges
Codirecteur de recherche, grade	Rattachement institutionnel

Jury d'évaluation du mémoire :

André Lajeunesse, Ph.D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom, grade	Rattachement institutionnel

Bruno Chabot, Ph.D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom, grade	Rattachement institutionnel

François Brouillette, Ph.D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom, grade	Rattachement institutionnel

Avant-propos

Après la découverte d'une nouvelle méthode de phosphorylation de fibres lignocellulosiques employant de l'ester de phosphate et de l'urée, une forte augmentation de la charge anionique a été observée sans dégradation visible de la morphologie de celle-ci. Cela permet alors d'étudier une nouvelle application de ces fibres qui ont un fort potentiel d'échange d'ions d'après les premiers résultats obtenues au préalable. Mon but aura été de confirmer ce fort potentiel entrevu en faisant une étude complète de la capacité d'échange d'ions. Celle-ci aura permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption, le type d'adsorption en fonction du type de liaison et la thermodynamique.

Remerciements

J'aimerais remercier tout d'abord Madame la Professeur Rachida Zerrouki et Monsieur le Professeur François Brouillette pour m'avoir permis de réaliser ce projet. Je les remercie de la confiance qu'ils m'ont accordée, de leur soutien, de leur disponibilité tout au long de ces deux années ainsi que tous leurs précieux conseils et le matériel prêté au laboratoire.

Je remercie également les professeurs Eric Loranger et Simon Barnabé pour leur investissement pour mon inscription et mon séminaire, ainsi que le professeur Daniel Montplaisir pour ses indications lors de mon inscription en première année.

J'aimerais aussi remercier Dan Belosinschi, alias « Captain Roumanie », pour son aide, son savoir et pour toutes ses qualités humaines. Ses connaissances m'ont permis d'avancer rapidement tant sur le plan technique que sur le plan des connaissances théoriques.

J'aimerais remercier Manon et Guillaume, doctorante et étudiant à la maîtrise, avec qui j'ai passé de bons moments au laboratoire et à l'extérieur.

Merci aussi à France, Isabelle et Céline pour leur disponibilité en toute situation et pour leur gentillesse.

Je remercie, aussi David, Lucie, Benjamin, Benoît, Goran, JC et les Alex's pour tous les moments passés en dehors du laboratoire.

Enfin, je voudrais remercier toute ma famille, tous mes amis et Jeanne pour leur soutien provenant de France.

Et pour finir et n'oublier personne, je remercie toutes les personnes rencontrées durant ces deux années de master, professeurs, chambreurs... J'en oublie sûrement...

Août 2016

Résumé

L'industrie des pâtes et papiers au Québec doit faire face à une hausse du coût des fibres lignocellulosiques mais aussi à la demande moindre des consommateurs de produits tels que le papier journal ou le papier d'impression commercial qui font face à la concurrence du numérique. Pour assurer la pérennité de cette industrie, il faut réorienter les applications des fibres lignocellulosiques en leur donnant une nouvelle et forte valeur ajoutée.

Pour ce faire, des recherches récemment menées ont fait part de la découverte d'une nouvelle méthode de phosphorylation de fibres employant de l'urée et des esters de phosphate. Cette nouvelle méthode permet de greffer un grand nombre de groupement phosphate sur les fibres lignocellulosiques augmentant ainsi la charge anionique de celles-ci sans pour autant les modifier de manière conséquente d'un point de vue morphologique. De plus, il est possible d'obtenir différentes formes de fibres (hybride H^+/NH_4^+ , acide et sodium) en interchangeant les ions qui neutralisent les groupements greffés par différents traitements.

Ces fibres ont alors un potentiel intéressant pour un usage en tant qu'échangeur d'ions pour capter des cations métalliques présents dans les eaux tels que le nickel, le cuivre, le cadmium et le plomb.

Après la caractérisation de celle-ci par différentes méthodes, l'étude de la capacité d'échange d'ions a donc été réalisée. Pour commencer, une étude du temps d'équilibre de la réaction d'adsorption a été réalisée. Par la suite, différents modèles ont été confrontés pour évaluer le type d'adsorption. Ces modèles sont ceux de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich qui permettent de déterminer la capacité maximale d'échange d'ions, l'énergie de liaison ou encore la variation d'enthalpie libre qui permet l'étude thermodynamique. Cette étude aura permis de mieux comprendre le phénomène d'adsorption. Une étude sur un mélange d'ions dans une eau minière a aussi été réalisée, ainsi qu'une analyse qualitative de la désorption.

Les fibres ont un fort potentiel en tant qu'échangeurs d'ions. En effet, les fibres lignocellulosiques phosphorylées adsorbent la même quantité voire même plus, suivant le type de fibres, de cations que des résines commerciales qui sont des polymères. De plus, ces fibres phosphorylées ont des atouts indéniables : substrat abondant et biodégradable, adsorption rapide, peu sélective, spontanée, endothermique et forte (chimisorption) ainsi qu'une filtration facile et efficace comparée aux nanoparticules.

Août 2016

1.1 Mots Clés

Fibre kraft, Phosphorylation, Ions métalliques, Echange d'ions, Adsorption, Energie, Thermodynamique, Désorption.

Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
1.1 Mots Clés.....	v
Table des Matières	vi
Liste des Figures.....	ix
Liste des Tableaux.....	x
Liste des Équations	xi
Liste des Abréviations.....	xiii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Contexte.....	1
1.2 Le bois, la fibre lignocellulosique et la pâte à papier.....	2
1.2.1 Le bois	2
1.2.2 Les fibres lignocellulosiques	4
1.2.3 La pâte kraft.....	5
1.2.4 La cellulose et sa réactivité.....	6
1.3 La phosphorylation des fibres lignocellulosiques.....	7
1.3.1 Les méthodes de phosphorylation.....	7
1.3.1.1 Utilisation de l'acide phosphorique	7
1.3.1.2 Utilisation de l'ester de phosphate	8
1.3.2 Application des fibres phosphorylées	10
1.4 Adsorption et échange d'ions.....	11
1.4.1 Adsorption	11
1.4.1.1 Les zéolites.....	12

1.4.1.2	Le charbon actif.....	13
1.4.1.3	Les nanoparticules.....	13
1.4.1.4	Autres composés	13
1.4.1.5	Comparaisons des différents adsorbants	14
1.4.2	Échange d'ions.....	14
1.4.2.1	Principe de l'échange d'ions	14
1.4.2.2	Comparaisons de différentes résines commerciales.....	15
1.5	Les bonnes prédispositions des fibres lignocellulosiques phosphorylées	16
1.5.1	Charge totale obtenue	17
1.5.2	Potentiel zêta.....	17
Chapitre 2 - Matériels et méthodes		19
2.1	La phosphorylation des fibres	19
2.1.1	Les différents réactifs.....	19
2.1.2	La phosphorylation	19
2.1.3	Obtention des différents types de fibres modifiées.....	20
2.1.3.1	FKP-H	20
2.1.3.2	FKP-Na	20
2.1.3.3	FKP-HYB.....	20
2.2	Caractérisation de la fibre	21
2.2.1	Infrarouge.....	21
2.2.2	Taux de phosphore.....	21
2.2.3	Charge totale	24
2.2.4	Analyse de qualité de fibres.....	25
2.2.5	Taux d'humidité	25
2.3	Étude de l'adsorption	26
2.3.1	Les modèles d'adsorption	26
2.3.1.1	L'isotherme de Langmuir	27
2.3.1.2	Le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR).....	28
2.3.1.3	Le modèle de Freundlich.....	30
2.3.2	Détermination du temps optimal d'adsorption	31

2.3.3	Détermination de la capacité d'échange	31
2.3.4	Solution métalliques	32
2.3.5	Détermination des pKa	32
2.3.6	Étude qualitative de la désorption.....	33
Chapitre 3 - Résultats		34
3.1	Caractérisation complète des fibres	34
3.1.1	Infrarouge.....	34
3.1.2	Taux de phosphore et charge totale	35
3.1.3	Analyse de qualité de fibre et taux d'humidité	35
3.2	Étude de l'adsorption	37
3.2.1	Temps optimal d'adsorption	37
3.2.2	Choix du modèle.....	38
3.2.3	Capacité maximum d'échange et énergie de liaison à 20°C.....	39
3.2.4	Comparaison de l'adsorption avec les substrats déjà étudiés	43
3.2.5	Étude thermodynamique	45
3.2.5.1	FKP-HYB.....	47
3.2.5.2	KFP-H	48
3.2.5.3	FKP-Na	50
3.2.5.4	Synthèse des résultats.....	51
3.2.6	Étude d'adsorption sur une eau en sortie de mine	52
3.2.7	Étude qualitative de la désorption.....	54
Chapitre 4 - Conclusions.....		56
Bibliographie.....		59

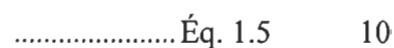
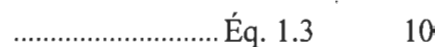
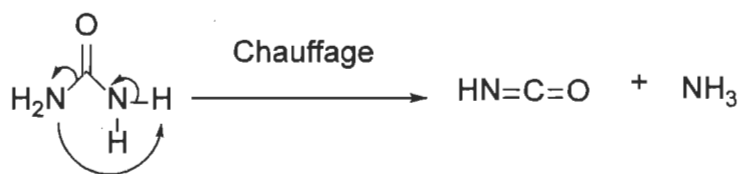
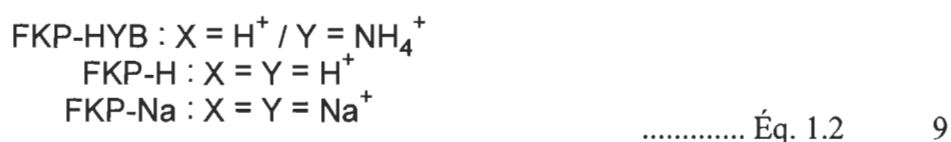
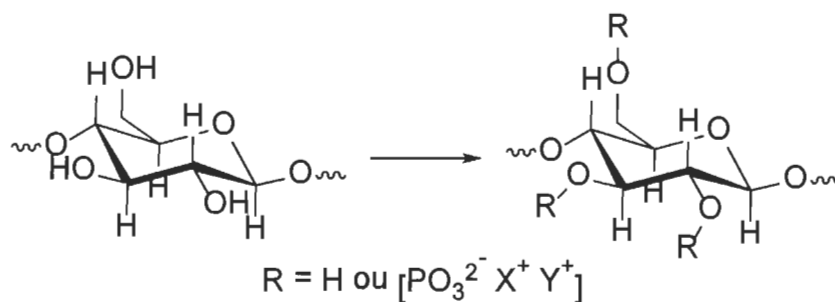
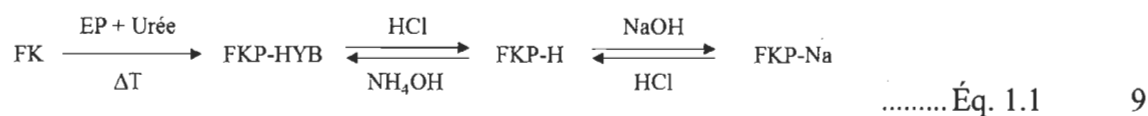
Liste des Figures

Figure 1.1	Capacité canadienne sur différents segments de 1986 à nos jours et prévisions futures.	1
Figure 1.2	Structure d'un arbre	2
Figure 1.3	Composition du tronc	3
Figure 1.4	Parois d'une trachéide	4
Figure 1.5	Mise en pâte kraft	6
Figure 1.6	La cellulose	6
Figure 1.7	Réactivité de la cellulose	7
Figure 1.8	Ester de phosphate et urée.....	8
Figure 1.9	Phénomène d'adsorption	12
Figure 1.10	Principe de l'échange d'ions	15
Figure 1.11	Origine du potentiel zêta	18
Figure 2.1	Courbe de dosage de la charge totale de la FKP	25
Figure 3.1	Analyse infrarouge de FK (a), FKP-HYB (b), FKP-H (c) et FKP-Na (d)	34
Figure 3.2	Effet Gibbs Donnan	36
Figure 3.3	Détermination du temps optimal d'adsorption pour le nickel et le plomb avec FKP-H	38
Figure 3.4	Isotherme de Langmuir pour FKP-HYB (a), FKP-H (b) et FKP-Na (c) à 20 °C pour Ni, Cu, Cd et Pb.....	40
Figure 3.5	Diagramme des espèces en fonction du pH	42
Figure 3.6	Thermodynamique d'adsorption de la forme hybride des fibres kraft phosphorylées pour Ni, Cu, Cd et Pb	47
Figure 3.7	Thermodynamique d'adsorption de la forme acide des fibres kraft phosphorylées pour Ni, Cu, Cd et Pb	48
Figure 3.8	Thermodynamique d'adsorption de la forme sodium des fibres kraft phosphorylées pour Ni, Cu, Cd et Pb	50
Figure 3.9	Diagramme de spéciation E-pH du chrome [51]	54

Liste des Tableaux

Tableau 1.1	Distributions des différents composants suivant le type de bois	5
Tableau 1.2	Comparaisons des capacités d'échanges et de surfaces spécifiques de différents substrats adsorbants.....	14
Tableau 1.3	Comparaison de résines échangeuse d'ions commerciales pour le plomb	16
Tableau 1.4	Comparaison de résines échangeuse d'ions commerciales pour le cadmium	16
Tableau 3.1	Longueur et humidité des fibres.....	37
Tableau 3.2	Coefficients de corrélation des régressions linéaires des trois modèles pour Ni, Cu, Cd et Pb pour les trois types de fibres.....	39
Tableau 3.3	Capacité maximum d'échange des trois formes de fibres pour Ni, Cu, Cd et Pb à 20 °C et énergie de liaison. pH initial = 7.....	41
Tableau 3.4	Comparaison de la capacité maximale des fibres phosphorylées avec d'autres substrats	43
Tableau 3.5	Suite des comparaisons de la capacité maximale des fibres phosphorylées avec d'autres substrats	44
Tableau 3.6	Enthalpie et entropie de la réaction pour FKP-HYB	48
Tableau 3.7	Enthalpie et entropie de la réaction pour FKP-H.....	49
Tableau 3.8	Enthalpie et entropie de la réaction pour FKP-Na	51
Tableau 3.9	Adsorption sur une eau minière chargée en métaux par les FKP- HYB	53
Tableau 4.1	Comparaison économique des fibres FKP-HYB avec trois d'autres méthodes	57

Liste des Équations



$$A = \varepsilon \times l \times c \quad \text{..... Éq. 2.1} \quad 22$$

$$m_f = \frac{v_f \times m_d}{v_d} \quad \text{..... Éq. 2.2} \quad 23$$

$$m_p = c \times V_c \times \frac{M_p}{M_{\text{H}_2\text{PO}_4}} \quad \text{..... Éq. 2.3} \quad 23$$

$$\%P = \frac{m_p}{m_f} \times 100 \quad \text{..... Éq. 2.4} \quad 24$$

$$TH = \frac{m_F - m_{FS}}{m_F} \quad \text{..... Éq. 2.5} \quad 26$$

$$q_s = \frac{(C_0 - C_s).V_{sol}}{m_F.(1-TH)} \quad \text{Éq. 2.6} \quad 27$$

$$q_s = \frac{q_{max} K_L C_s}{1 + K_L C_s} \quad \text{Éq. 2.7} \quad 27$$

$$\frac{C_s}{q_s} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_s}{q_{max}} \quad \text{Éq. 2.8} \quad 28$$

$$\Delta G = - R.T. \ln\left(\frac{K_L}{M}\right) \quad \text{Éq. 2.9} \quad 28$$

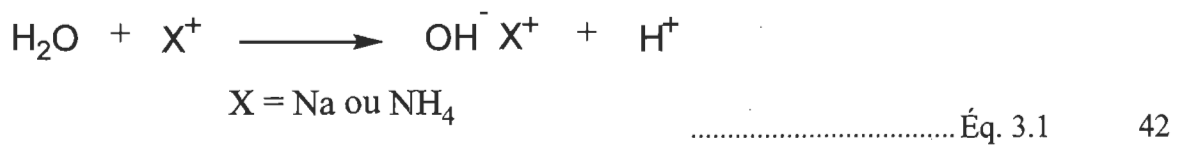
$$q_s = q_{max} \cdot e^{(-K_{DR} \cdot [R.T. \ln\left(1 + \frac{1}{C_s}\right)]^2)} \quad \text{Éq. 2.10} \quad 29$$

$$\ln(q_s) = \ln q_{max} - K_{DR} \cdot (RT \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_{sq}}\right))^2 \quad \text{Éq. 2.11} \quad 29$$

$$E = \sqrt{\frac{1}{(2.K_{DR})}} \quad \text{Éq. 2.12} \quad 30$$

$$q_s = K_F \cdot C_s^{\frac{1}{n}} \quad \text{Éq. 2.13} \quad 30$$

$$\log(q_s) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \cdot \log(C_s) \quad \text{Éq. 2.14} \quad 31$$



$$\Delta G = \Delta H - T. \Delta S \quad \text{Éq. 3.2} \quad 46$$

$$C_m = \frac{m_F \times (1-TH/100) \times q_s}{V} \quad \text{Éq. 3.3} \quad 55$$

Liste des Abréviations

ΔG	Variation d'enthalpie libre
ΔH	Variation d'enthalpie
ΔS	Variation d'entropie
ε	Coefficient d'extinction molaire
%P	Taux de Phosphore
A	Absorbance
c	Concentration en ion phosphate
C_0	Concentration initial du métal en solution
C_e	Concentration à l'équilibre du métal en solution
C_m	Concentration en métaux attendu
DR	Dubinín-Radushkevich
E	Énergie d'adsorption
FKP-H	Fibre kraft phosphorylée sous forme acide
FKP-HYB	Fibre kraft phosphorylée sous forme hybride
FKP-Na	Fibre kraft phosphorylée sous forme sodium
FTIR	Infra-rouge à transformée de Fourier
FQA	Fiber quality analysis
ICP-OES	Couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique
K_{DR}	Constante de Dubinín-Radushkevich
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
l	Longueur de la cuve
M	Masse molaire d'un métal
m_d	Masse de fibre digérée
m_f	Masse de fibre dans la fiole
m_F	Masse de fibre humide
m_{FS}	Masse de fibre sèche
$M_{H_2PO_4^-}$	Masse molaire de $H_2PO_4^-$
m_P	Masse de phosphore
M_P	Masse molaire du phosphore
n	Constante
q_e	Capacité d'échange d'ion à l'équilibre
q_{max}	Capacité d'échange d'ion à l'équilibre
R	Constante des gaz parfaits
T	Température
t	Temps
TH	Taux d'humidité
UV	Ultra-violet
V	Volume de solution de désorption
V_d	Volume de la fiole
V_c	Volume de la cuve
V_f	Volume de fibre dans la fiole
V_{sol}	Volume de solution métallique

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Contexte

L'industrie des pâtes à papiers québécoises doivent faire face à deux problèmes majeurs. D'une part, le coût de la fibre au Québec a énormément augmenté ces derniers temps, on parle entre 2012 et 2014 d'une hausse du prix de 12 % [1], ce qui entraîne la fermeture de nombreuses usines et de scieries et ainsi la perte d'emploi. L'entrée dans l'ère du numérique a grandement changé nos habitudes. En effet, l'information, qui circulait auparavant sur papiers journaux, se fait désormais sur les écrans d'ordinateur, d'où une demande moindre des consommateurs en papier journal. En effet, depuis 2006, une chute sévère est entamée et ne comptent pas s'amoinrir dans les prochaines années (Fig. 1.1) [2]. Il est curieux de voir le segment carton diminué lui aussi au vue des nombreuses commandes sur internet qui emploient ce matériau d'autant Kruger et le gouvernement québécois viennent d'investir dans la transformation d'une machine à papier journal en machine pour le carton. Seulement les travaux seront terminés courant 2017.

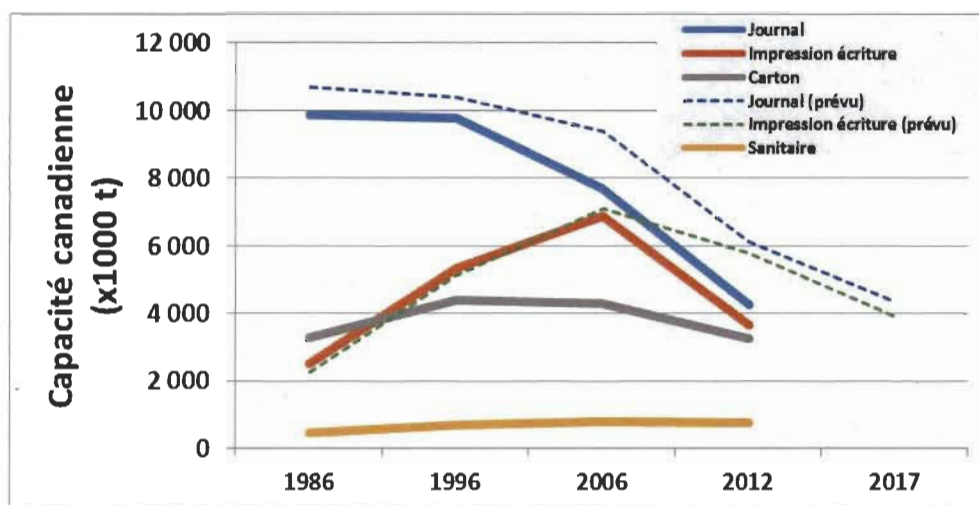


Figure 1.1 Capacité canadienne sur différents segments de 1986 à nos jours et prévisions futures.

Pour affronter cette concurrence et assurer la pérennité des usines de pâtes à papier, les industries se doivent de changer de modèle et de valoriser leurs produits. D'autant plus

que les matières utilisées dans la fabrication de pâte à papier ont un fort potentiel pour l'avenir puisqu'il s'agit des fibres lignocellulosiques.

1.2 Le bois, la fibre lignocellulosique et la pâte à papier

1.2.1 Le bois

Les végétaux et notamment les végétaux supérieurs (cormophytes) sont des organismes complexes. Prenons un arbre et intéressons-nous à sa structure macroscopique puis microscopique.

Un arbre peut se diviser en quatre grandes parties (Fig. 1.2) [3] : les racines, le tronc, les branches et les feuilles. Nous nous intéresserons pour la suite au tronc, qui d'un point de vue biologique, supporte les branches et transporte la sève qu'elle soit brute, composée d'eau et de minéraux et allant des racines aux branches, ou bien élaborée, composée d'eau et de sucre synthétisé au niveau des feuilles allant jusqu'aux racines.

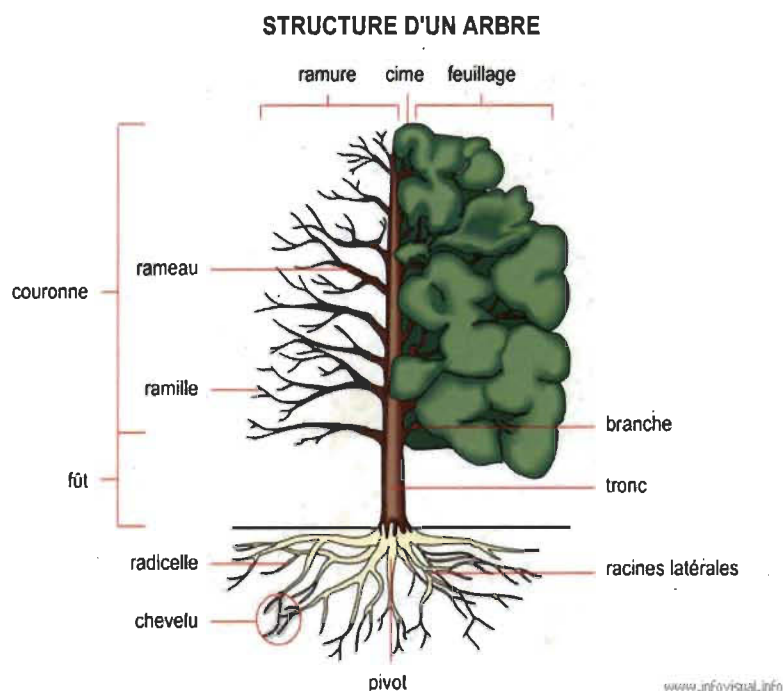


Figure 1.2 Structure d'un arbre

Intéressons-nous plus particulièrement au tronc, qui est la superposition de différentes couches concentriques (Fig. 1.3) mais aussi l'emplacement des fibres lignocellulosiques [4][5]. On y retrouve la moelle qui est la partie centrale du tronc. C'est un tissu mou qui se forme à la croissance de l'arbre et qui ne subit aucune modification. Cette moelle est entourée par le bois de cœur, encore appelé le duramen. Il s'agit du bois ancien de l'arbre qui sert de support à l'arbre. Ces cellules sont mortes et n'évoluent plus et une forte concentration en lignine y est retrouvée. Par la suite, l'aubier, dit bois jeune, vient encercler le tout de cellules vivantes. Ces cellules transportent la sève brute des racines vers les feuilles. L'aubier est produit par le cambium côté interne. Le cambium, quant à lui, est une couche microscopique composée de cellules vivantes, c'est le lieu de croissance en épaisseur du tronc. D'autre part, le cambium produit le liber vers l'extérieur. Le liber est la partie interne de l'écorce, composé majoritairement de cellules mortes, qui à l'interface avec le cambium transporte la sève élaborée. Pour terminer, l'écorce est la couche externe de l'arbre, elle est constituée de cellules mortes. Elle joue le rôle de protecteur en étant imperméable, mais permet toutefois aux cellules du cambium et de l'aubier de respirer. Tous ces tissus sont composés de différents types de cellules ayant des formes, des compositions chimiques et des rôles propres.

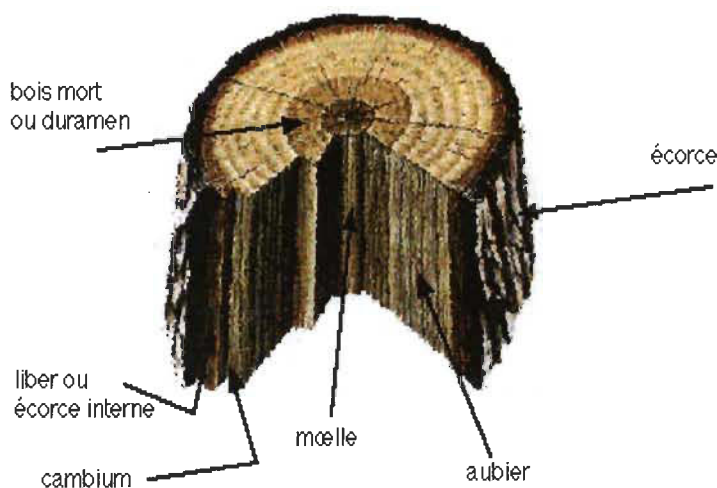


Figure 1.3 Composition du tronc

1.2.2 Les fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques se présentent sous forme de trachéides dans le tronc [4]. Ces trachéides sont des cellules mortes creuses qui superposent différentes parois (Fig. 1.4)[6] et sont différentes en fonction du type de bois, en termes de tailles et de formes. En effet, les bois mous où bois résineux ont des trachéides plus longues et plus épaisses que pour les bois durs où bois de feuillus.

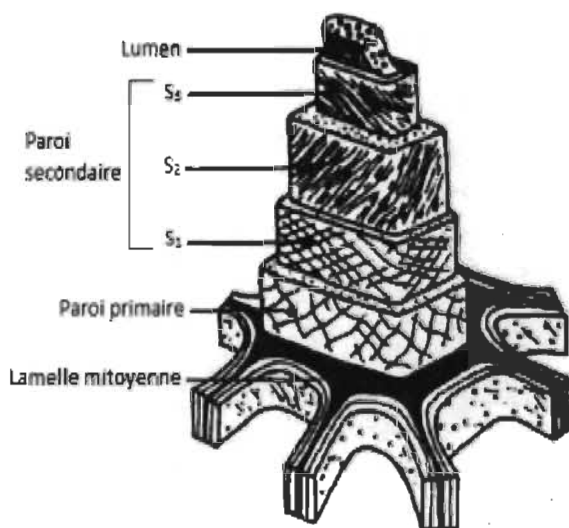


Figure 1.4 Parois d'une trachéide

La lamelle mitoyenne lie les fibres entre elles, elle est majoritairement composée de lignine (polymère réticulé tridimensionnel complexe de motif phénylpropane). La paroi primaire, en contact direct avec la lamelle mitoyenne, est composée de cellulose (polysaccharide de cellobiose liés en β -(1 \rightarrow 4)), d'hémicelluloses (polysaccharides polymères courts ramifiés composés de pentoses et d'hexoses) et de lignine. La paroi secondaire est plus complexe et plus résistante que la précédente, elle est divisée en trois couches notées S1, S2 et S3. Les couches S1 et S3 assurent la résistance à la fibre à l'écrasement tandis que la couche S2 assure la résistance à la tension de la fibre. Au centre, on retrouve le lumen, qui est une cavité permettant la circulation de la sève. Plus les parois sont proches de ce lumen, plus le taux en cellulose augmente. Par ailleurs, le taux des

différents composants majeurs de la fibre que sont la lignine, les hémicelluloses et la cellulose dépendent du type de bois (Tab. 1.1)[7].

Tableau 1.1 Distributions des différents composants suivant le type de bois

	Bois résineux	Bois feuillus	Plantes annuelles
% Cellulose	40	42	35-40
% Hémicelluloses	28	33	35
% Lignine	29	23	17

1.2.3 La pâte kraft

La mise en pâte kraft (Fig. 1.5) est un procédé chimique très répandu pour obtenir de la pâte à papier [8]. Le but est de séparer les fibres en dissolvant la lamelle mitoyenne et de retirer un maximum de lignine, ce qui modifie très peu la structure de la fibre. La cuisson chimique de la pâte pour le procédé kraft se fait en milieu basique avec une grande quantité de soude et de soufre pour dissoudre la lignine, retirer quelques hémicelluloses et supprimer les extractibles (tels que les terpènes, certains acides...) qui composent la liqueur noire. Par la suite, les fibres subissent plusieurs étapes de blanchiment pour éliminer les derniers résidus de lignines. Le procédé kraft est le procédé le plus utilisé pour la fabrication de pâte à papier en raison des meilleures propriétés de résistance, de son efficacité sur tous types de bois, ainsi qu'en raison de la récupération efficace des produits chimiques. Les pâtes chimiques sont obtenues avec un rendement plus faible que les pâtes mécaniques (50-55 % pour les pâtes obtenues chimiquement contre 90-95 % pour les pâtes obtenues mécaniquement) mais supportent beaucoup mieux le vieillissement

car avec le faible taux de lignine, elles jaunissent moins rapidement. Ce sont de très bons substrats pour différentes réactions chimiques, en raison du grand taux en cellulose.

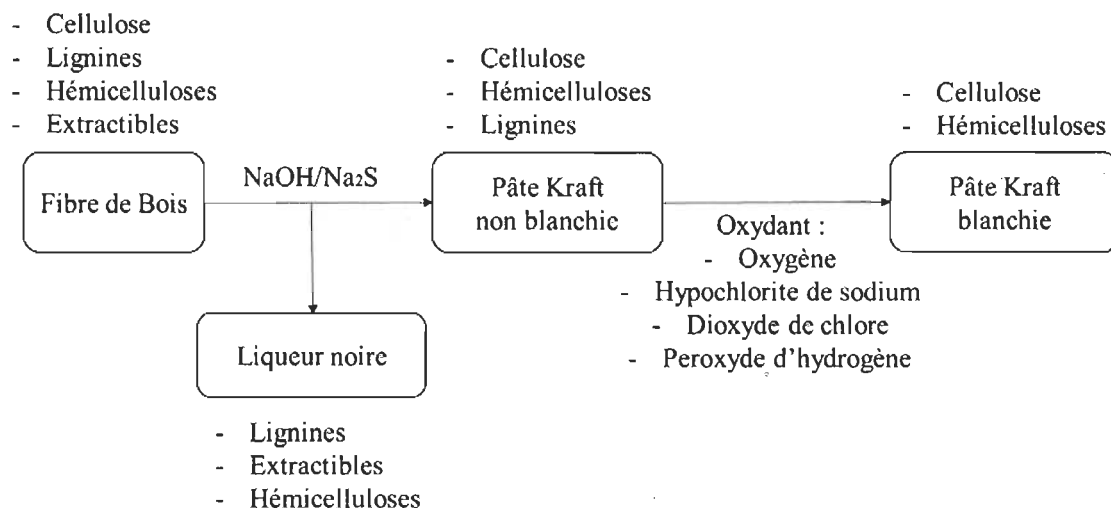


Figure 1.5 Mise en pâte kraft

1.2.4 La cellulose et sa réactivité

Le composé majoritaire de la fibre est la cellulose (Fig. 1.6) [6]. C'est un homopolysaccharide linéaire de cellobioses liés en β -(1 \rightarrow 4) lui-même étant un disaccharide de cellulose lié en β -(1 \rightarrow 4). Il est le composé organique le plus abondant sur notre planète avec une masse estimée de plus de 50 milliards de tonnes.

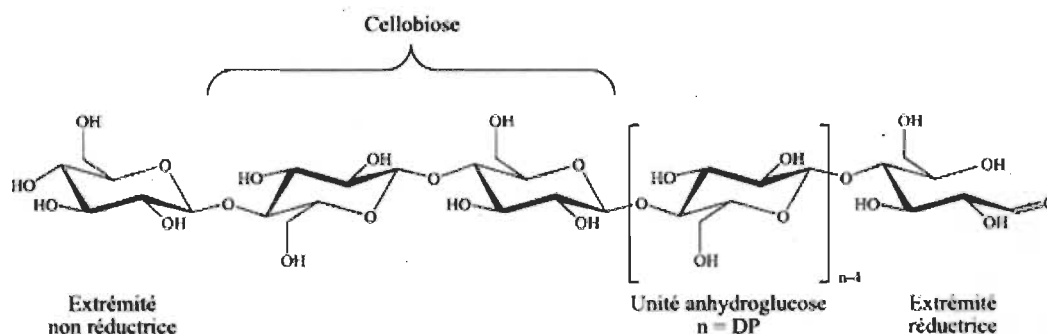


Figure 1.6 La cellulose

Sa multitude de groupements hydroxyles en font un composé valorisable au vue des nombreuses réactions. Il peut s'y produire des estérifications, des étherifications, des oxydations, des phosphorylations (Fig. 1.7)... Tous ces moyens de modifier la cellulose vont permettre d'obtenir un polymère avec des propriétés différentes et donc des applications variées dont l'échange d'ions.

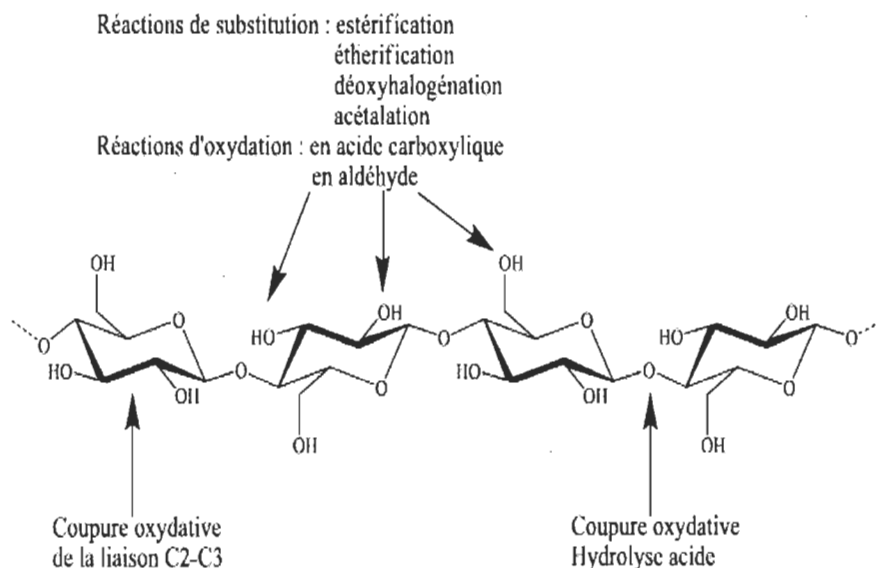


Figure 1.7 Réactivité de la cellulose

1.3 La phosphorylation des fibres lignocellulosiques

1.3.1 Les méthodes de phosphorylation

1.3.1.1 Utilisation de l'acide phosphorique

La première méthode de phosphorylation a été l'utilisation d'acide phosphorique, par Jacob Lerhfeld en 1996 [9], sur des fibres provenant de coques d'avoine, d'épi de maïs ou encore sur de la cellulose pur. Cette méthode utilisait des produits toxiques tels que la pyridine. Mais un premier problème apparut, en effet, la lignine confère aux fibres lignocellulosiques une structure tridimensionnelle, qui empêche la bonne phosphorylation.

Néanmoins sur la cellulose pure, la réaction fonctionne et le taux de phosphore est intéressant (environ 4% sur la cellulose pure). Mais c'est alors que se pose un second problème, la dégradation de la fibre par hydrolyse survient lors de la réaction, réduisant la taille des fibres.

Depuis la méthode a été utilisée sur d'autres substrats tels que la tige de coton [10], la bagasse de la canne à sucre, la pâte à bois blanchie (sans lignine) [11] ou encore les feuilles de bananier [12]. Mais l'influence de la lignine et la dégradation de la lignine étaient toujours présentes

Une autre méthode employant toujours de l'acide phosphorique mais avec de l'urée a ensuite été étudiée, limitant l'utilisation de produits dangereux [13]. Les taux de phosphore étaient intéressants atteignant les 13%. Mais là encore, la lignine était un obstacle à la phosphorylation et la méthode de phosphorylation est dégradante.

1.3.1.2 Utilisation de l'ester de phosphate

Une nouvelle méthode a donc été mise au point pour phosphoryler les fibres kraft blanchie (FK), employant de l'ester de phosphate (EP) en présence d'urée (Fig 1.9) [14].

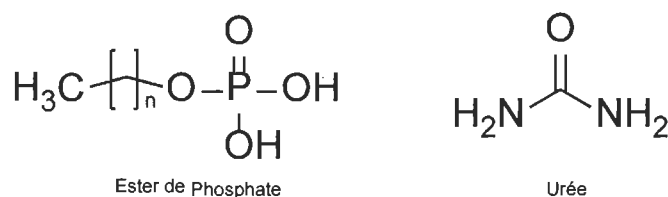
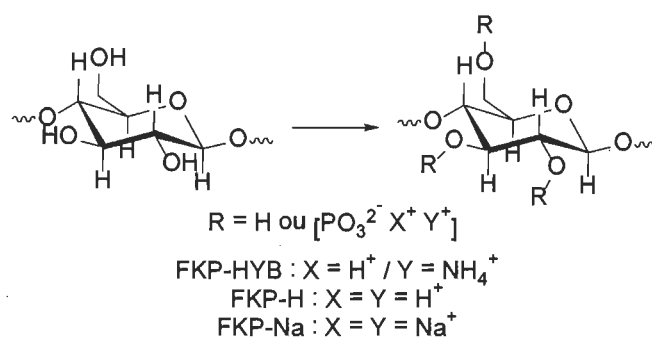
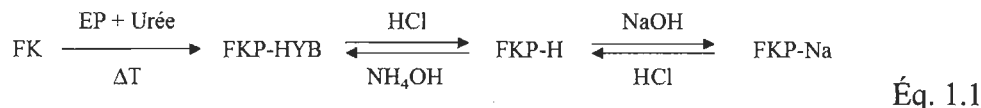


Figure 1.8 Ester de phosphate et urée

Le $\text{pK}_{\text{a}1}$ de l'ester de phosphate (3,01) étant plus élevé que celui de l'acide phosphorique (2,15), l'hydrolyse de la fibre a lieu de manière moins prépondérante. Après phosphorylation, la fibre s'obtient sous une forme appelée « forme hybride » (FKP-HYB) où les contre-ions du phosphate sont des ions ammonium (NH_4^+) et des protons (H^+) répartis de manière équivalente 50/50. Suite à différents lavages et neutralisations deux autres formes peuvent être obtenues, toutes interchangeables [15]. La forme acide (FKP-H), ne renfermant que des protons, et la forme sodium (FKP-Na) où les ions sodiums (Na^+)

neutralisent les groupements phosphate (Éq. 1.1 et 1.2). Le taux de phosphore varie en fonction de la longueur de la chaîne, et un maximum a depuis été observé avec une chaîne en C12 (n=11) aux environs de 12%.



Éq. 1.2

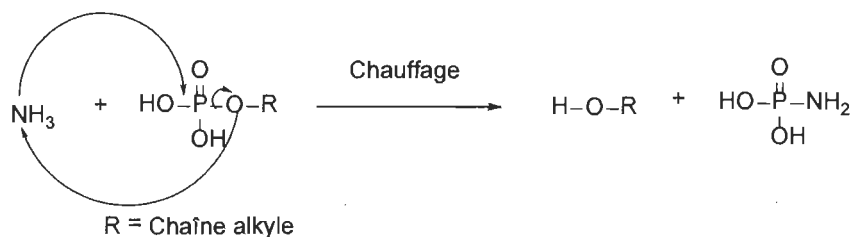
Concernant l'action de la lignine, des tests ont été réalisés sur des fibres de lin qui contiennent ce polyphénol. Comparativement à la phosphorylation sur fibre kraft blanchie où la teneur en lignine est négligeable, le taux de phosphore est moindre par la même méthode car on obtient environ 7% de phosphore. La lignine joue donc encore une fois un rôle protecteur au sein de la fibre, provoquant une baisse du degré de phosphorylation.

Malheureusement le mécanisme de cette réaction reste méconnu. En effet, le filtrat récupéré après phosphorylation présente différentes espèces chimiques qui peuvent être des alcools gras ou des amines grasses. Mais on peut tout de même faire une hypothèse sur le mécanisme sans pour autant tout pouvoir expliquer. Dans un premier temps l'urée se décompose mais sans eau (Éq. 1.3)



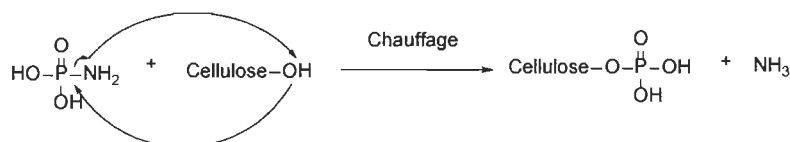
Éq. 1.3

Puis par la suite l'ammoniac libéré va pouvoir réagir sur l'ester de phosphate pour créer la molécule réactive (Éq. 1.4).



Éq. 1.4

Pour finir, la molécule va pouvoir réagir sur la fonction alcool de la cellulose pour former le substrat final (Éq. 1.5).



Éq. 1.5

La formation d'amines grasses pourrait s'expliquer par des réactions plus complexes entre l'amine et l'alcool gras ou même l'agent de phosphorylation.

1.3.2 Application des fibres phosphorylées

La phosphorylation est une réaction intéressante sur les fibres lignocellulosiques car elle permet diverses applications.

L'une des applications est due à la grande quantité d'eau absorbable par le substrat. En effet, les groupements phosphates sont des groupements polaires qui ont une grande af-

finité avec l'eau. Ceci peut donc être utile par exemple pour des couches absorbantes où alors en agriculture pour retenir l'eau pour les plantes.

Une autre application de ces fibres phosphorylées se fait dans le domaine de l'ignifugation où la fibre phosphorylée va être plus résistante au contact du feu que la fibre non modifiée. Lorsque les fibres phosphorylées sont mises en contact du feu, une couche protectrice noire de fibres brûlées va se former limitant ainsi la dispersion du feu.

D'autres applications sont connues pour ces fibres modifiées comme rendre les fibres antiadhésives, ou permettre le contrôle de l'épluchage de la fibre en microfibrilles de cellulose. Mais une application se démarque largement, celle de l'utilisation de fibres phosphorylées pour une application en tant qu'échangeur d'ions. En effet, l'ajout de groupement phosphate augmente fortement la charge anionique de la fibre qui augmente l'affinité de celle-ci avec les cations métalliques présents dans l'eau. Une des applications serait alors l'utilisation de ces substrats pour l'épuration des eaux où des métaux métalliques peuvent se retrouver.

1.4 Adsorption et échange d'ions

1.4.1 Adsorption

L'adsorption [16] est un phénomène de surface durant lequel un atome ou même une molécule sous forme gaz ou liquide, que l'on appellera adsorbat, vient se fixer sur une surface solide, que l'on appelle un adsorbant. Suivant la force lors de la liaison formée on parlera de physisorption pour de faibles interactions de type Van der Waals (de l'ordre du kJ.mol^{-1}), sinon on parlera de chimisorption où les liaisons sont de types covalents ou ioniques (de l'ordre de la centaine de kJ.mol^{-1}). La désorption est le phénomène inverse (Fig. 1.10).

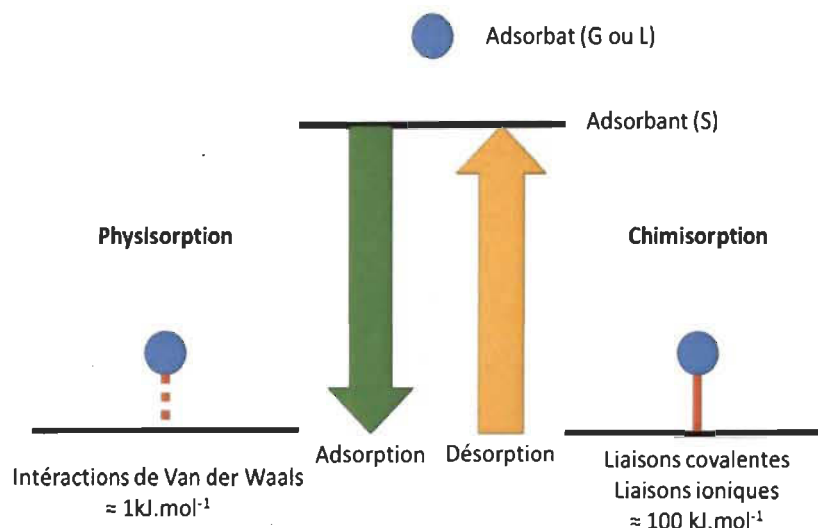


Figure 1.9 Phénomène d'adsorption

Ce phénomène est énormément étudié en catalyse où des métaux précieux facilitent les réactions chimiques. On y retrouve aussi des matériaux qui peuvent être aussi utilisés pour dépolluer des eaux tels que le charbon actif, les zéolites, les nanoparticules provenant des ressources naturelles ou alors de synthèse, et plus récemment, des écorces d'arbre.

Généralement, il est plus fréquent de retrouver des sites où une adsorption physique a lieu avec de faible énergie de liaison. Pour pallier à ce problème, le but est, ici, d'augmenter la surface d'échange, avec des composés avec des tailles de l'ordre du nanomètre, ou alors, dans le cas des écorces et des zéolites, d'augmenter la porosité des adsorbants. La physisorption est aussi un problème au niveau du temps de réaction, car celle-ci met plus de temps à se faire.

1.4.1.1 Les zéolites

Les zéolites [17] sont des cristaux d'aluminosilicate microporeux où l'eau et des cations peuvent circuler. Ceux-ci ont donc une grande surface spécifique due à leurs pores.

Il existe des zéolites naturelles telles que la mordenite ou bien synthétiques. Elles sont utilisées, par exemple, pour purifier l'air, catalyser des réactions ou encore dans les détergents.

1.4.1.2 Le charbon actif

Le charbon actif [18] est principalement constitué de matière carbonée à structure poreuse. Cette structure poreuse et amorphe composée de carbone est obtenue après une carbonisation à haute température lui permet de retenir les fluides amenés à son contact. Il possède une grande surface spécifique allant jusqu'à la dizaine de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (Tab. 1.2).

Ce charbon peut être obtenu à partir du végétal (bois, écorce, et autres résidus...) en carbonisant les matériaux et en éliminant les « goudrons » résiduels. On retrouve le charbon activé dans des applications comme le traitement d'effluents liquides, comme catalyseur, comme agent de stockage d'hydrogène...

1.4.1.3 Les nanoparticules

Les nanoparticules sont des particules de très petites tailles conférant une grande surface spécifique de l'ordre de la dizaine de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (Tab. 1.2). Elles sont utilisées en tant que catalyseurs pour des réactions chimiques mais elles peuvent servir à traiter des eaux.

On retrouve des nanoparticules naturelles telles que les nanocristaux de cellulose [19], obtenues par hydrolyse acide des régions amorphes de la cellulose. Cette nanocellulose peut être fonctionnalisée et être étudiée pour retirer les métaux des eaux.

1.4.1.4 Autres composés

On peut aussi retrouver des écorces, des protéines, des argiles, des cendres modifiées... Ici encore, le but étant d'avoir un maximum de sites disponibles en les rendant plus accessible en jouant sur la taille et la porosité. Lorsque ces autres substrats proviennent de produits naturels, on appelle cela des biosorbants [20].

1.4.1.5 Comparaisons des différents adsorbants

Tableau 1.2 Comparaisons des capacités d'échanges et de surfaces spécifiques de différents substrats adsorbants

Substrats	q_{\max} (mmol.g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Références
Biochar par pyrolyse (bois)	0,11	0,43	[21]
Biochar par pyrolyse (épi de maïs)	0,2	13,08	
Zéolite (goéthite)	0,05	50-94	[22] [23]
Zéolite (montmorillonite)	0,05	758	[22] [24]
Nanoparticules	0,27	9,2-11,1	[25]
Ecorce de pin	0,09	1,41	[26]
Ecorce de pin modifiée (0,1 M NaOH)	0,27	3,15	

On s'aperçoit qu'en général la surface spécifique joue un rôle important sur l'adsorption (Tab. 1.2). En effet, la capacité maximale augmente avec la taille (pin traité et non ou encore le biochar). Ceci est vrai aussi pour des nanoparticules d'après des travaux récents [27].

Cependant, on s'aperçoit aussi que la composition joue un rôle important comme pour les zéolites qui ont une surface spécifique très différentes mais qui ont une capacité équivalente.

1.4.2 Échange d'ions

1.4.2.1 Principe de l'échange d'ions

Pour l'échange d'ion on retrouve essentiellement des résines échangeuses d'ions [28]. Elles se présentent sous la forme de billes poreuses contenant de l'eau sur lequel un ion fixe est lié tels que des ions ammoniums pour les résines échangeuses d'anions et des ions sulfonates pour l'échange d'anion, qui aura d'avantage d'intérêt dans cette étude. À

ces ions viennent des contre-ions qui eux sont mobiles et pourront être échangés par un autre cation (Fig. 1.11) [29].

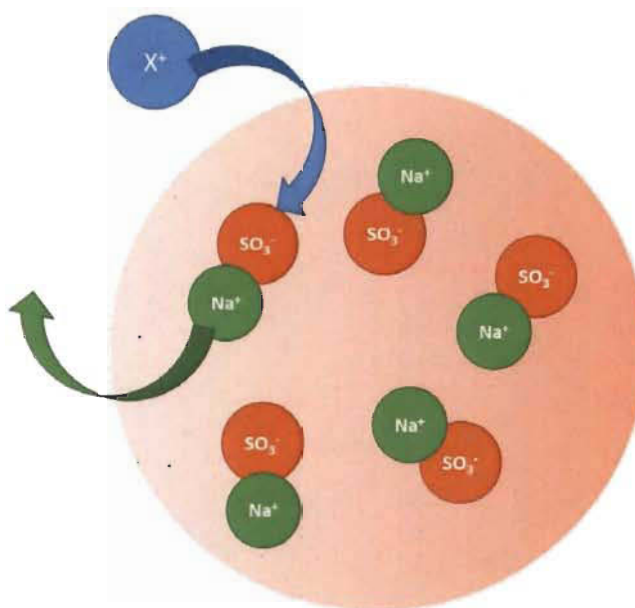


Figure 1.10 Principe de l'échange d'ions

Il existe, pour les échangeurs de cations, deux variétés, les échangeurs avec des acides forts, qui échangeront mieux les cations que ceux avec des acides faibles. Tout cela va dépendre de l'utilisation des résines que ce soit en chromatographie, par exemple, où l'échange doit être rapide et donc des acides forts seront plus adaptés, ou bien pour déminéraliser de l'eau trop calcaire qui ne doit pas trop s'acidifier où les acides faibles seront plus aptes au répondre au besoin.

1.4.2.2 Comparaisons de différentes résines commerciales

Il existe de nombreuses résines qui ont des caractéristiques différentes. Dans le tableau suivant quatre résines commerciales existantes sont comparées pour l'échange de plomb (Tab 1.3).

Tableau 1.3 Comparaison de résines échangeuse d'ions commerciales pour le plomb

Résines	q max (mmol.g ⁻¹)	Références
Amberlite IR 120	0,012	[30]
Dowex 50W	2,05	[31]
Amberlite IRC 718	0,048	[32]
Chelex-100	0,11	[32]

On s'aperçoit que les différences sont notables. Cela est dû à l'affinité de la résine avec les cations échangés. Pour du cadmium (Tab. 1.4), les valeurs sont différentes sauf pour la Dowex 50W où les valeurs sont à peu près identiques.

Tableau 1.4 Comparaison de résines échangeuse d'ions commerciales pour le cadmium

Résines	q max (mmol.g ⁻¹)	Références
Amberlite IR 120	0,005	[30]
Dowex 50W	2,4	[31]
Amberlite IRC 718	1,06	[32]
Chelex-100	1	[32]

1.5 Les bonnes prédispositions des fibres lignocellulosiques phosphorylées

Une première étude sur les propriétés de la fibre kraft phosphorylée a prouvé que celle-ci avait un fort potentiel pour une utilisation pour l'échange d'ions.

1.5.1 Charge totale obtenue

Les fibres kraft ont une charge anionique due naturellement à des fonctions acides carboxyliques présentes ou alors d'autres fonctions comme la fonction sulfonate dues aux traitements que subie la fibre lors de la mise en pâte. Pour former des feuilles de papier, il est important de connaître cette charge totale lors de l'étape de floculation des fibres.

La charge totale de la fibre kraft phosphorylée a été évaluée par conductimétrie en dosant les fibres lignocellulosiques sous forme acide par de la soude à 0,1N. Cette étude a démontré qu'après phosphorylation, la charge anionique augmente grandement, passant de 91 à 3636 $\mu\text{eq.g}^{-1}$, soit 40 fois supérieure [15].

1.5.2 Potentiel zêta

Le potentiel zêta (Fig. 1.12)[33], lui, avait été réalisé dans des études précédentes prouvant la bonne prédisposition des fibres lignocellulosiques phosphorylées à leur emploi dans l'échange d'ions. En effet, celui-ci prouve que la majorité des charges négatives se trouvent dans le plan de cisaillement [15]. Une charge à l'intérieur du plan de cisaillement est plus performante qu'une charge à l'extérieur de ce plan. En effet, le plan de cisaillement défini par le potentiel zêta sépare la couche liée (ou dense) qui est à l'intérieur et la couche non liée (ou diffuse) qui est à l'extérieur. Dans la couche dense, les contre-ions bougent peu car ils sont fortement liés au substrat, tandis que dans la couche diffuse, les contre-ions seront beaucoup plus mobiles et donc les contre ions se lient moins au substrat. Avoir nos charges à l'intérieur du plan de cisaillement est donc plus intéressant.

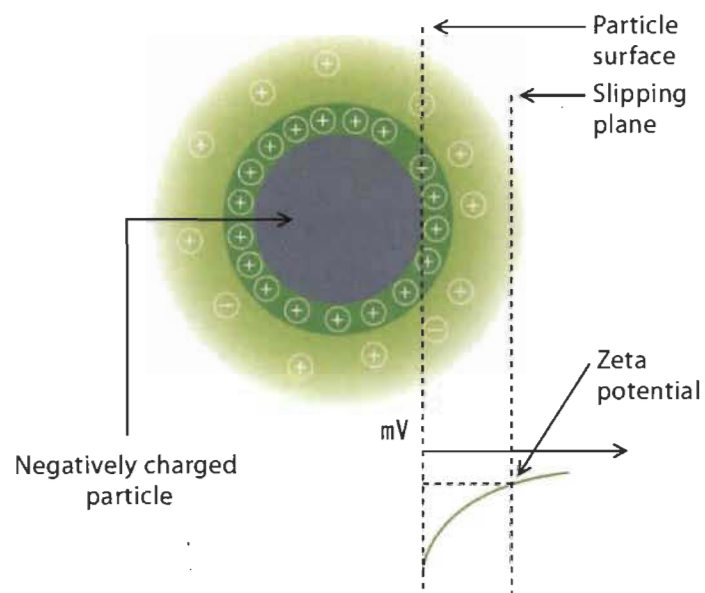


Figure 1.11 Origine du potentiel zêta

Chapitre 2 - Matériels et méthodes

2.1 La phosphorylation des fibres

Pour étudier la fibre kraft phosphorylée, il faut, dans un premier temps, modifier la fibre kraft ordinaire mais aussi obtenir les différentes formes possibles.

2.1.1 Les différents réactifs

Le substrat cellulosique étudié est de la pâte kraft blanchie de résineux provenant de l'entreprise Kruger Wayagamack (Trois-Rivières, Canada).

Le phosphate ester utilisée comme agent de phosphorylation des fibres kraft est le résultat de la réaction entre un alcool muni d'une longue chaîne aliphatique et d'un agent de phosphorylation classique qui est le pentoxyde de phosphore P_2O_5 . Ce réactif est liquide mais extrêmement visqueux.

L'urée est commerciale en provenance d'Alfa Aeser. Ce composé est un solide blanc qui fusionne à plus de $135^{\circ}C$.

2.1.2 La phosphorylation

Pour phosphoryler les fibres, il faut, dans un premier temps, faire dissoudre l'urée dans l'ester de phosphate à $150^{\circ}C$ dans un four à vide relié à une garde remplie d'eau. Cela va permettre de décomposer l'urée en libérant de l'ammoniac, d'où l'utilisation de la garde qui va permettre de piéger l'ammoniac. L'urée décomposée va rendre plus réactif l'ester de phosphate. On ajoute alors la fibre kraft pendant 3 heures à la même température pour greffer les groupements phosphate. Les proportions molaires entre les fibres, l'urée et l'ester de phosphates sont respectivement 1 : 17 : 3. L'urée est donc mise en excès et la quantité d'ester de phosphate est trois fois plus grande que celle de la fibre. En effet, la fibre étant constituée majoritairement de cellulose qui pour chaque motif anhydroglucose peut avoir trois sites de réactions possibles, dû aux trois groupements hydroxyyles qu'il porte. L'ester de phosphate est donc mis de sorte à ce que tous les groupements hy-

droxyles puissent porter un groupement phosphate par la suite. Une fois que la réaction est faite, il faut laver plusieurs fois à l'eau, à l'aide d'un Büchner, jusqu'à l'obtention un filtrat le moins trouble possible. Puis deux lavages à l'alcool dénaturé (85% éthanol / 15% méthanol) sont effectués pour à la fois bien nettoyer la fibre, mais aussi pour la laisser sécher plus rapidement. L'étape de séchage se fait durant 24°C à température ambiante et à pression atmosphérique, pour que celle-ci se charge en eau de manière à être en équilibre avec l'environnement ambiant. La fibre est, à la fin du procédé, sous la forme FKP-HYB [14].

Pour ne pas faire varier les différents à venir (longueur des fibres, taux de phosphore et charge totale), la phosphorylation a été faite pour une masse suffisante de fibre pour réaliser toute l'étude.

En ce qui concerne le taux d'humidité, les fibres sont scellées dans des sachets fermés hermétiquement pour éviter des variations importantes.

2.1.3 Obtention des différents types de fibres modifiées

2.1.3.1 FKP-H

Pour obtenir la forme acide, prendre la fibre sous la forme hybride ou sodium et laver deux fois pendant 30 minutes avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,1N. Rincer à l'eau puis à l'acétone et laisser sécher à température ambiante durant 24 heures [15].

2.1.3.2 FKP-Na

Pour obtenir la forme sodium, prendre la fibre sous la forme acide et laver deux fois pendant 30 minutes avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 N. Rincer à l'eau puis à l'acétone et laisser sécher à température ambiante durant 24 heures [15].

2.1.3.3 FKP-HYB

Pour obtenir à nouveau la forme hybride, prendre la fibre sous la forme acide et laver deux fois pendant 30 minutes avec une solution d'hydroxyde d'ammonium à 0,1 N. Rin-

cer à l'eau puis à l'acétone et laisser sécher à température ambiante durant 24 heures [15].

2.2 Caractérisation de la fibre

Avant de pouvoir étudier l'adsorption, il faut caractériser la fibre. Dans un premier temps l'infrarouge donne l'information si le greffage des groupements phosphates a bien eu lieu, puis ces résultats sont quantifiés en déterminant le taux de phosphore par une analyse spectroscopique UV-visible sur des fibres préalablement digérées. Ensuite, la charge anionique totale indiquera si l'influence des groupements phosphates est significative. Enfin, une analyse de qualité de fibre montrera s'il y a eu dégradation de la fibre et le taux d'humidité des fibres permettra de travailler en base sèche.

2.2.1 Infrarouge

L'infrarouge permet de montrer, de manière qualitative, la présence ou non des groupements phosphate sur la fibre. Le but de la spectroscopie infrarouge [34] est d'exploiter le fait que les molécules ont des nombres d'ondes propres pour lesquelles les molécules vibrent en lien avec des niveaux d'énergie discrets. Il existe six modes de vibrations chez les molécules complexes : étirements symétriques et antisymétriques, cisaillement, bascule (rocking), agitation hors du plan et torsion. Suivant les atomes qui composent la molécule, les vibrations ne se feront pas à la même fréquence. Il est alors possible, à l'aide de tables, de connaître les types de groupements sur la molécule. Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide du spectromètre Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR avec des nombres d'ondes allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Un total de 16 scans a été fait pour obtenir une résolution de 1 cm^{-1} .

2.2.2 Taux de phosphore

Le taux de phosphore permet de quantifier la présence des groupements phosphate. Celle-ci se fait en deux étapes.

Dans un premier temps, la digestion des fibres est effectuée. Dans un bécher de 200mL, il faut peser une masse de fibres d'environ 0,5 g (base sèche) et recouvrir d'un verre de montre qui va permettre d'avoir un minimum de perte lors des différents chauffages. Il faut ensuite ajouter 9 à 10 mL d'acide sulfurique concentré et chauffer entre 100 et 150°C jusqu'à obtenir un « goudron » après hydrolyse. Cette étape permet en fait de séparer les motifs glucose de la cellulose. Puis, on ajoute 10 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% jusqu'à obtention d'une solution limpide. Cette étape est une réaction d'oxydation qui permet de récupérer en solution les ions phosphates en oxydant la fibre en eau et en CO₂. Mais attention, la réaction d'oxydation est exothermique. On complète à environ 100mL avec de l'eau distillée pour diluer la solution contenant du phosphate pour éviter la formation de pyrophosphate, puis on chauffe à 300°C pendant 15 minutes après ébullition. Puis on met la solution dans une fiole de 100 mL en complétant avec de l'eau déminéralisée pour avoir un volume précis.

La détermination du taux de phosphore se fait ensuite par une analyse UV-visible à 715 nm. En effet il est possible d'obtenir un complexe de couleur bleu à l'aide d'heptamolybdate d'ammonium et de sulfite de sodium. Dans un premier temps, le molybdate est complexé par les phosphates donnant une couleur jaune à la solution, puis les sulfites réduisent le molybdate complexé et donnent une coloration bleue [35].

Au préalable, une calibration de solution en ions phosphates de concentration allant de 0,3 à 60 ppm a été analysé. Ceci est mis en place pour ensuite appliquer la loi de Beer-Lambert (Éq. 2.1) [36] qui montre que l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration d'une espèce en solution. Ayant une courbe d'étalonnage, il devient donc possible de déterminer la concentration d'une solution inconnue d'une espèce chimique connue.

$$A = \varepsilon \times l \times c \quad \text{Éq. 2.1}$$

- A = Absorbance à 715 nm
- ε = coefficient d'extinction molaire en L·mol⁻¹·cm⁻¹
- l = largeur de la cuve en cm

c = concentration en ion phosphate en mol.L^{-1}

Les solutions à analyser, au nombre de 4 pour une fibre afin d'en faire une moyenne, ont été préparées dans des fioles jaugées de 10 mL. On prélève 0,5 mL de notre solution de fibres digérées, 0,5 mL d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté 0,055 M et 1 mL de sulfite de sodium 10% m/v sont ensuite ajoutés et les solutions sont complétées à l'aide d'eau déminéralisée. Les solutions sont analysées après 24 heures sur le spectromètre UV-visible HACH DR/400 U à une longueur d'onde de 715 nm. Pour le blanc et le respect du pH, la solution est préparée avec 0,5 mL d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté, 1 mL de sulfite de sodium et 8,5 mL d'une solution de H_2SO_4 à 0,1 N.

Après avoir déterminé la concentration d'ion phosphate en solution, il est possible de remonter jusqu'au taux de phosphore en connaissant la masse de fibres dans la fiole de 10 mL (Éq. 2.2) et la masse de phosphore dans la fiole de 10 mL (Éq. 2.3).

$$m_f = \frac{V_f \times m_d}{V_d} \quad \text{Éq. 2.2}$$

m_f = masse de fibres dans la fiole UV-visible (10 mL) en mg
 V_f = volume de solution de fibres digérées dans la fiole de 10 mL en L
 m_d = masse de fibres digérées en mg
 V_d = volume de la fiole (100 mL) en L

$$m_p = c \times V_c \times \frac{M_p}{M_{\text{H}_2\text{PO}_4}} \quad \text{Éq. 2.3}$$

m_p = masse de phosphore dans la fiole l'analyse UV-visible (10mL) en mg
 V_c = volume de la cuve en L (10mL)
 M_p = masse molaire du phosphore en g.mol^{-1}
 $M_{\text{H}_2\text{PO}_4}$ = masse molaire des ions H_2PO_4^- en g.mol^{-1}
 c = concentration en ions H_2PO_4^- en mg.L^{-1}

Le ratio des deux donne le taux de phosphore %P (en pourcentage) (Éq. 2.4).

$$\%P = \frac{m_p}{m_f} \times 100$$

Éq. 2.4

m_p = masse de phosphore dans la fiole l'analyse UV-visible (10 mL) en mg

m_f = masse de fibres dans la fiole UV-visible (10 mL) en mg

$\%P$ = taux de phosphore en %

La valeur trouvée est la moyenne sur 5 échantillons préparés par cette méthode, pour s'assurer de la reproductibilité.

2.2.3 Charge totale

La charge totale va être très utile pour une application pour des échanges de cation. En effet, plus la charge totale anionique du substrat est grande, plus celle-ci va être efficace. Elle peut, de plus, être déterminée de manière simple par dosage conductimétrique à l'aide de soude. Pour se faire, il faut obtenir FKP-H et en prélever environ précisément 0,5 g en base sèche dans un bécher de 600 mL. Puis, on ajoute 500 mL, d'une solution salée (NaCl) à 0,1 g/L. Les sels ajoutés permettent d'obtenir une courbe qui permettra une meilleure lecture des résultats en faisant en sorte de bien voir les changements de pente. Puis on lance le dosage conductimétrique par NaOH à 0,1 M à l'aide d'un dosimètre (765 Dosimat Brinkmann) sous agitation et sous azote. L'azote permet d'éviter de carbonater le NaOH par du dioxyde de carbone. Un logiciel lié à l'appareil donne la quantité de groupements d'acide forts et faibles par un traitement de régressions linéaires des différentes pentes que l'on obtient [15].

Théoriquement, la courbe possède, dans un premier temps, une forte diminution de la conductivité due à la neutralisation des protons des acides forts, puis un palier « droit » dû à la neutralisation des acides plus faibles et enfin une augmentation forte due à la présence d'ions hydroxy en solutions qui sont en excès (Fig. 2.1).

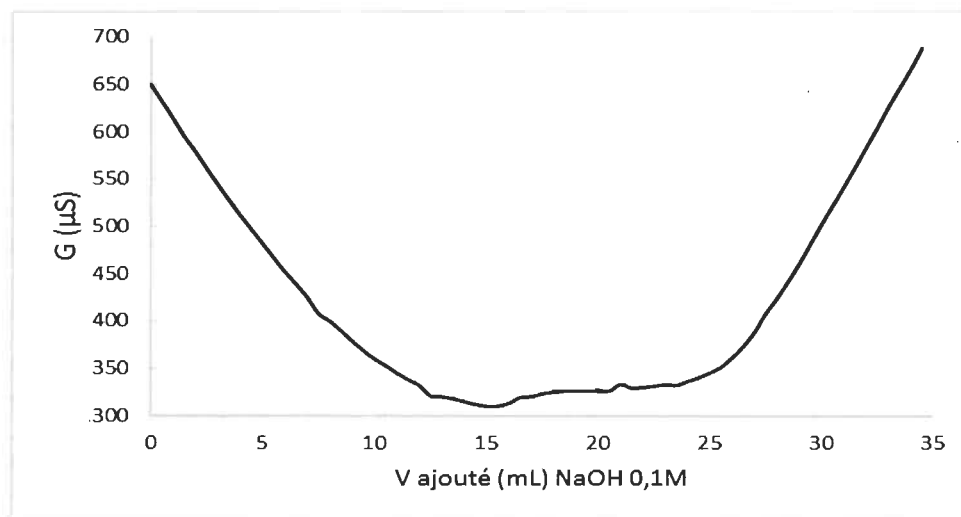


Figure 2.1 Courbe de dosage de la charge totale de la FKP

La valeur de la charge totale trouvée est la moyenne sur 5 échantillons, pour s'assurer de la reproductibilité.

2.2.4 Analyse de qualité de fibres

Cette opération est réalisée à l'aide d'un analyseur de qualité de fibre (FQA). Elle permet de donner la taille moyenne des fibres ainsi que le pourcentage de fines ($<0,02\text{mm}$). Pour cela, il faut disperser les fibres 0,03 g de fibres dans 2 L d'eau de manière mécanique par agitation puis ajouter de l'eau jusqu'à 3,5 L. Mélanger le tout, puis prendre 100 mL et compléter un pot de 500 mL pour la FQA pour lancer l'analyse. L'analyseur prélève dans l'échantillon et calcule la longueur de chaque fibre pendant environ 3 minutes. Cet outil permet de voir, en comparant la fibre kraft native et modifiée, si elle a été dégradée durant la phosphorylation [14].

Les valeurs trouvées sont des moyennes sur 5 échantillons, dans le but d'assurer la reproductibilité.

2.2.5 Taux d'humidité

Le taux d'humidité est une valeur importante car elle permet de travailler avec le poids réel de fibres. En effet, les fibres contiennent de l'eau mais ce qui est intéressant est la matière sèche et non la matière et l'eau. C'est pour cela que les travaux se sont faits sur

une base sèche en connaissance de ce taux. Pour cela il faut peser une masse de fibres humides (m_F), c'est-à-dire en équilibre avec l'air ambiant. D'après l'étude ATG [15] faite en amont, nous savons que la fibre sous forme acide est moins résistante à la dégradation thermique. C'est pour cela que des conditions opératoires différentes ont été appliquées suivant la forme de la fibre phosphorylée. On laisse sécher la forme acide durant 4h dans un four à vide à 70°C, ce qui permet de moins chauffer et d'éviter la dégradation thermique. Pour les autres formes on utilise un four traditionnel à 105°C durant 4h. Puis, on pèse la masse de fibres sèches à la sortie du four (m_{FS}). Le taux d'humidité (en %) est donné par la formule suivante (Éq. 2.5) :

$$TH = \frac{m_F - m_{FS}}{m_F} \quad \text{Éq. 2.5}$$

m_{FS} = masse de fibres après le passage au four en g

m_F = masse de fibres humides en g

TH = taux d'humidité en %

2.3 Étude de l'adsorption

Maintenant que le substrat est préparé, l'évaluation de la capacité d'échange d'ions va pouvoir s'opérer. Cette analyse s'appuie sur trois modèles d'adsorption que sont le modèle de Langmuir, le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR) et celui de Freundlich. La méthodologie en découle par la suite.

2.3.1 Les modèles d'adsorption

Pour évaluer la capacité d'échange des fibres lignocellulosiques phosphorylées, des modèles sont disponibles, ayant chacun des caractéristiques particulières [37]. Nous en avons choisi trois qui correspondent à des systèmes d'adsorption monocouche. Ces différents systèmes permettent aussi de nous informer sur différentes paramètres, tels que la capacité maximale d'adsorption, la thermodynamique ou encore l'énergie de liaison de l'adsorption. Tout ceci a été fait pour 4 métaux que sont le nickel, le cuivre, le cadmium et le plomb. Il faut par la suite calculer la capacité d'échange q_e (Éq. 2.6) à l'aide de la

concentration initiale C_0 et de la concentration à l'équilibre C_e . Il faut aussi connaître le volume de solution métallique mise en contact avec la fibre V_{sol} , la masse de fibre m_F pesée et humide et le taux d'humidité.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V_{sol}}{m_F (1 - TH)} \quad \text{Éq. 2.6}$$

- q_e = capacité d'échange en mg.g^{-1}
- C_0 = concentration en métal initialement présents en solution en mg.L^{-1}
- C_e = concentration à l'équilibre en solution en mg.L^{-1}
- V_{sol} = volume de solution métallique (ici 100 mL) en L
- m_F = masse de fibre en g
- TH = taux d'humidité en %

2.3.1.1 L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir [20] est employé pour des adsorptions monocouches, dont les sites d'adsorptions sont équivalents et réparties de manière uniforme à la surface. De plus, l'adsorption sur un site est indépendante de l'état d'adsorption du site voisin et enfin, l'adsorption suit toujours le même mécanisme. Ce modèle fait appel à l'équation (Éq. 2.7) suivante :

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Éq. 2.7}$$

- q_e = capacité d'échange en mg.g^{-1}
- q_{max} = capacité d'échange maximale en mg.g^{-1}
- C_e = concentration à l'équilibre en solution en mg.L^{-1}
- K_L = constante de Langmuir en L.mg^{-1}

Où q_{max} étant la capacité maximale d'adsorption et K_L la constante de Langmuir. Ces deux constantes vont pouvoir être déterminées en linéarisant de l'équation précédente

(Éq. 2.8) et en traçant la droite C_e/q_e en fonction de C_e . L'inverse de la pente donnant la capacité maximale d'échange et l'inverse de l'ordonnée donnant le produit de cette même capacité maximale d'adsorption et de la constante de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Éq. 2.8}$$

q_e = capacité d'échange en mg.g^{-1}

q_{max} = capacité d'échange maximale en mg.g^{-1}

C_e = concentration à l'équilibre en solution en mg.L^{-1}

K_L = constante de Langmuir en L.mg^{-1}

La constante de Langmuir est aussi un terme intéressant. En effet, elle donne directement, en connaissant la température T à laquelle se fait l'adsorption, la variation d'énergie de Gibbs, où encore appelée enthalpie libre, ΔG (Éq. 2.9). Si l'enthalpie libre est négative, alors l'adsorption se fait de manière spontanée.

$$\Delta G = - R T \ln\left(\frac{K_L}{M}\right) \quad \text{Éq. 2.9}$$

ΔG = variation de l'enthalpie libre en kJ.mol^{-1}

R = constante des gaz parfaits en $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T = température en K

K_L = constante de Langmuir en L.mg^{-1}

M = masse molaire du métal étudié en g.mol^{-1}

2.3.1.2 Le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR)

Le modèle DR [38] est généralement appliqué pour décrire des mécanismes d'adsorption suivant une distribution d'énergie Gaussienne sur des surfaces hétérogènes. Le modèle suit l'équation (Éq. 2.10) :

$$q_e = q_{max} e^{(-K_{DR} [RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})]^2)} \quad \text{Éq. 2.10}$$

q_e = capacité d'échange en mg.g⁻¹

q_{max} = capacité d'échange maximale en mg.g⁻¹

C_e = concentration à l'équilibre en solution en mg.L⁻¹

R = constante des gaz parfaits en kJ.mol⁻¹.K⁻¹

T = température en K

K_{DR} = constante de Langmuir en mol².kJ⁻²

Cette équation fait apparaître la capacité d'échange d'ions maximale ainsi que la constante de DR notée K_{DR} . En appliquant linéarisant cette équation (Éq. 2.11), il est possible d'obtenir à la fois q_{max} à l'aide de l'ordonnée à l'origine et K_{DR} grâce à la pente de la

droite $\ln(q_e)$ en fonction de $[RT \ln(1 + \frac{1}{C_{eq}})]^2$.

$$\ln(q_e) = \ln q_{max} - K_{DR} (RT \ln(1 + \frac{1}{C_{eq}}))^2 \quad \text{Éq. 2.11}$$

q_e = capacité d'échange en mg.g⁻¹

q_{max} = capacité d'échange maximale en mg.g⁻¹

C_e = concentration à l'équilibre en solution en mg.L⁻¹

R = constante des gaz parfaits en kJ.mol⁻¹.K⁻¹

T = température en K

K_{DR} = constante de Langmuir en mol².kJ⁻²

L'intérêt de cette méthode, outre le fait de pouvoir déterminer la capacité maximale d'échange, consiste à déterminer l'énergie de liaison. En effet, il est possible de calculer à partir de K_{DR} cette énergie E_{ads} (en kJ.mol⁻¹) (Éq. 2.12) qui permet de trancher sur le fait qu'il y ait de la physisorption si sa valeur est inférieure à 8 kJ.mol⁻¹, ou bien de la chimisorption si sa valeur excède 8 kJ.mol⁻¹.

$$E = \sqrt{\frac{1}{2 K_{DR}}} \quad \text{Éq. 2.12}$$

E = énergie de liaison en kJ.mol^{-1}

K_{DR} = constante de Langmuir en $\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$

2.3.1.3 Le modèle de Freundlich

Pour finir, le modèle de Freundlich [20] est semblable à l'isotherme de Langmuir sauf que ceci est utilisé pour des surfaces hétérogènes. Ce modèle est régi par l'équation (Éq. 2.13) qui fait apparaître le paramètre n est la constante de Freundlich K_F (en L.mg^{-1}) :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Éq. 2.13}$$

q_e = capacité d'échange en mg.g^{-1}

K_F = constante de Freundlich en L.mg^{-1}

C_e = concentration à l'équilibre en solution en mg.L^{-1}

n = constante

En linéarisant cette équation (Éq. 2.14), il est possible de déterminer les deux inconnues précédentes en traçant $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$. En effet, la pente introduira l'inverse de n et l'ordonnée à l'origine informera sur le logarithme de K_F . Le premier des deux paramètres permet de donner un aperçu de l'intensité de l'adsorption tandis que le second permet d'entrevoir la capacité maximale d'adsorption.

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{Éq. 2.14}$$

q_e = capacité d'échange en mg.g^{-1}

KF = constante de Freundlich en L.mg^{-1}

C_e = concentration à l'équilibre en solution en mg.L^{-1}

n = constante

2.3.2 Détermination du temps optimal d'adsorption

Ne sachant pas combien de temps dure la réaction d'adsorption, il est important de faire une étude cinétique préliminaire pour connaître en combien de temps l'équilibre est atteint. Pour cela, il faut prendre 0,2 g de fibres sèches dans un bécher et verser 100 mL de solution métallique. Ces conditions permettent de travailler à la même consistance que les prochaines étapes qui sont nécessaires pour le calcul de la capacité d'échange d'ion. On laisse sous agitation pendant 1, 15, 30 et 60 minutes pour voir à partir de quel moment l'équilibre est atteint. Puis on filtre à l'aide d'un fritté pour séparer la fibre de la solution. On dose les cations métalliques avant et après échange pour déterminer la capacité d'échange en fonction du temps.

2.3.3 Détermination de la capacité d'échange

Les modèles d'adsorption ont tous le même point de départ, le calcul de la capacité d'échange en faisant varier la concentration initiale. Pour cela, il faut reprendre 0,2 g de fibres sèches dans un bécher puis verser 100mL de solution métallique et laisser sous agitation pendant le temps que nous avons déterminé précédemment à une température fixe pour obtenir des isothermes (10, 20, 30 et 50°C). Ensuite, on filtre à l'aide d'un fritté pour séparer la fibre de la solution. On dose la concentration en ions métalliques avant et après échange pour déterminer la capacité d'échange. Pour assurer la reproductibilité, chaque modèle possédera 7 points et les concentrations initiales et finales seront déterminées à l'aide de 5 dosages chacune.

Pour l'adsorption d'un rejet de mine contenant plusieurs métaux, 2 g de fibres sont mis en présence de 100 mL de solutions durant le même temps que précédemment à 20°C. Les proportions ont été fait de sorte qu'un excès de charges anioniques de la fibre soient mises en contact avec les métaux. C'est pour cela que la charge totale est très intéressante. Dans ce cas, la concentration des métaux est déterminée par spectroscopie d'émission atomique au plasma (ICP-OES) qui permet de donner la concentration des différents ions présents dans l'eau contaminée.

2.3.4 Solution métalliques

Les solutions métalliques sont préparées à l'aide de métaux sous leur forme sulfate pour nickel, le cuivre et le cadmium, et sous la forme nitrate pour le plomb. Pour déterminer la concentration de ces ions en solutions, des dosages colorimétriques avec de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) à 0,1 N avec les indicateurs colorées suivants : le murexide, qui passe du jaune au rose, pour le nickel et le cuivre, et le noir eriochrome T, qui passe du mauve au bleu, pour le cadmium et le plomb. Pour doser les métaux, sauf pour le cuivre, 1mL d'hydroxyde d'ammonium est ajouté pour l'utiliser en tant que tampon et permettre le dosage des différents cations.

2.3.5 Détermination des pKa

Les pKa des groupements phosphate sont intéressants à déterminer pour connaître l'état de dissociation des différentes formes de fibres. Pour cela, on prend 0,5 g de fibres FKP-H dans 400 mL d'eau distillée. Ensuite on effectue un dosage à l'aide de soude à 0,1N avec un suivi pH métrique. On obtient alors deux sauts de pH. Il est alors possible de déterminer les deux pKa. Le pK_{a1} est donné par le volume à la première demi équivalence (entre 0ml et le volume du saut de pH) et le pK_{a2} est lui donné par le volume à la seconde demi équivalence (entre les deux sauts de pH).

La détermination des pKa a été réalisée 3 fois, pour que les résultats soient reproductibles.

2.3.6 Étude qualitative de la désorption

Pour étudier de manière qualitative la désorption, pour voir si elle est possible ou non, il a fallu prendre un des essais précédents (sous-section 2.3.5) sur la capacité d'échange, puis calculer à la concentration en cations métalliques présents dans la fibre contaminée. Puis les mettre dans un volume de solution, soit d'acide chlorhydrique ou soit de soude à 0,1 N, déterminé pour avoir une désorption totale de sorte à enlever tous les cations. On agité pendant 30 min puis on sépare, en filtrant à l'aide un fritté, la solution des fibres. Pour finir, on dose les métaux présent dans la solution à la fin et on compare à ce que l'on a déterminé par calcul.

Chapitre 3 - Résultats

3.1 Caractérisation complète des fibres

3.1.1 Infrarouge

Pour vérifier si la fibre a bien été phosphorylée une analyse infrarouge a été réalisée (Fig. 3.1), prouvant ainsi la présence des groupements phosphates ainsi que la possibilité de différencier partiellement les différents types de fibres.

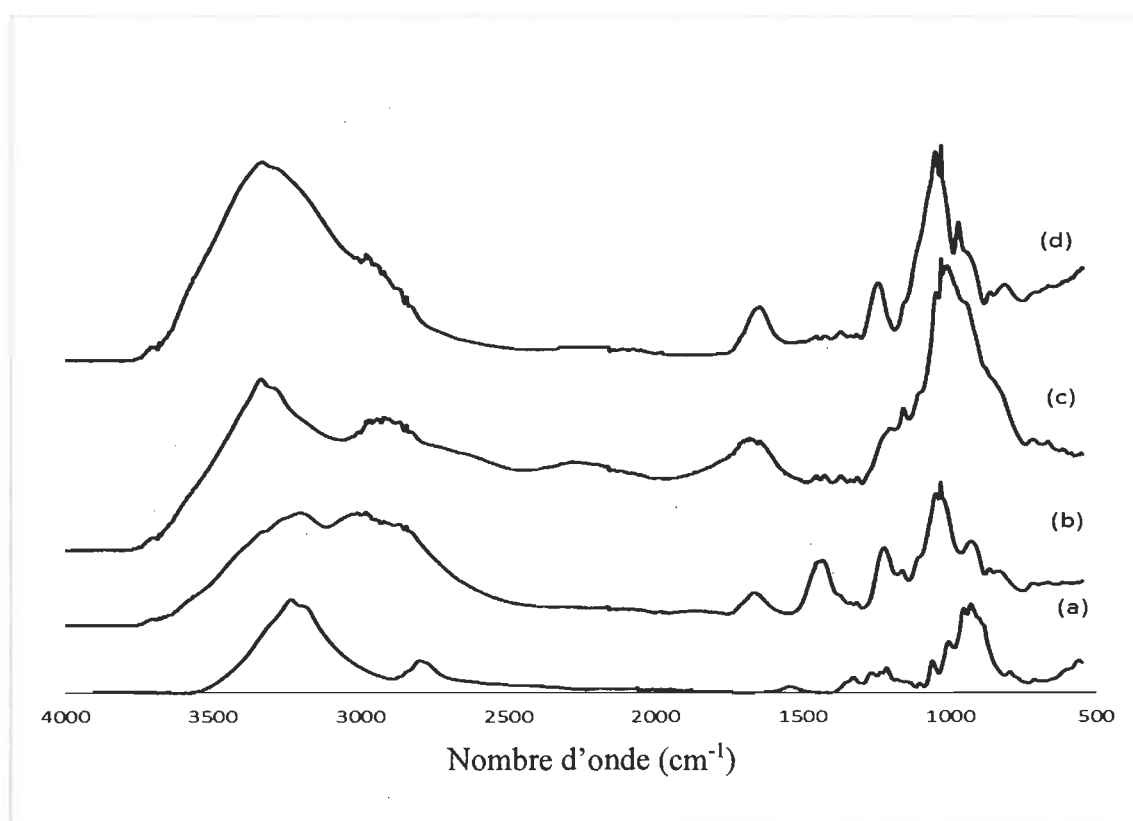


Figure 3.1 Analyse infrarouge de FK (a), FKP-HYB (b), FKP-H (c) et FKP-Na (d)

Outre les bandes à $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ dues à l'élongation de liaison C-H, à $1470\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ dues à la flexion des C-H, à 710 cm^{-1} provenant de la vibration des C-H, on retrouve également pour toutes les formes la présence des liaisons O-H et/ou N-H libre au-delà de 3000 cm^{-1} , qui augmentent légèrement avec les fibres lignocellulosiques phosphorylées,

ainsi que les liaisons glycosidiques C-O-C à 1020cm^{-1} . On peut apercevoir que la phosphorylation a été effectuée dû à la présence des pics des liaisons P=O, C-O-P et P-O-H respectivement à 1220, 950 et $815\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ [14]. Il est possible pour finir de différencier au pic à 1440 cm^{-1} que la forme hybride soit présente du fait que la bande est celle du phosphate d'ammonium. Le pic à 1660 cm^{-1} est représentatif de l'eau présente dans les fibres. En effet, en ajoutant des groupements phosphate polaires, la présence d'eau dans les fibres est plus importante.

3.1.2 Taux de phosphore et charge totale

La quantification du taux de phosphore a été réalisée en 2 étapes. Tout d'abord la digestion des fibres permet de libérer les ions phosphates en solution en hydrolysant la fibre. Puis par analyse spectroscopique UV-visible des ions phosphates complexant du molybdène réduit par des sulfites, ce qui donne une couleur bleu à la solution, permet de quantifier le taux de phosphore. Le taux obtenu de 11,28% prouve que le greffage des groupements phosphates a bien eu lieu augmentant considérablement la charge anionique totale de la fibre passant de moins de 100 mol.kg^{-1} (dû principalement à des groupements carboxyliques et de sulfoniques ajoutés lors du procédé kraft) à 4850 mol.kg^{-1} .

Le taux de phosphore ajouté par la méthode utilisant de l'ester de phosphate est plus grand que pour la fibre phosphorylée par l'acide phosphorique, qui est de l'ordre de 10,68%.

3.1.3 Analyse de qualité de fibre et taux d'humidité

Le but étant, en plus d'augmenter la charge anionique pour évaluer la capacité d'échange d'ions, de conserver la morphologie des fibres, une analyse de qualité de fibres (FQA) a été faite pour évaluer la taille moyenne des fibres et le pourcentage de fines (fibres courtes). On s'aperçoit que la taille des fibres après phosphorylation est peu modifiée, comparativement avec de l'acide phosphorique où les fibres ont des tailles de 0,334 mm environ. Cela s'explique par l'utilisation de l'ester de phosphate et de son pK_{a1} plus élevé. En effet, plus le pK_{a1} est grand, moins il y a de dissociation d'acide qui peut hydrolyser les liaisons glycosidiques de la cellulose lors de la réaction. Il y a tout de même créa-

tion de fibres plus petites. Les différents traitements ne modifient pas la taille des fibres, ils retirent même les fines. Enfin, un taux d'humidité des différentes fibres a été réalisé, car en effet la fibre capte de l'eau, et il est important de connaître la masse exacte de fibre sèche que l'on utilise pour les différentes expériences réalisées (Tab. 3.1). On s'aperçoit que l'humidité a augmenté, ceci est dû à l'ajout des groupements phosphates polaires sur la pâte kraft. On peut voir que KFP-H est la moins humide comparée aux deux autres. Ceci est dû à l'effet Gibbs-Donnan (Fig. 3.2) qui est un effet d'osmose [39]. En effet, les parois des fibres phosphorylées fonctionnent comme des membranes et l'eau entre à l'intérieur pour équilibrer un différentiel de charges créé par les ions sodium et ammonium. Cet effet provoque aussi le gonflement de la fibre lorsque celle-ci est au contact de l'eau pour la FKP-Na et à moindre mesure la FKP-HYB.

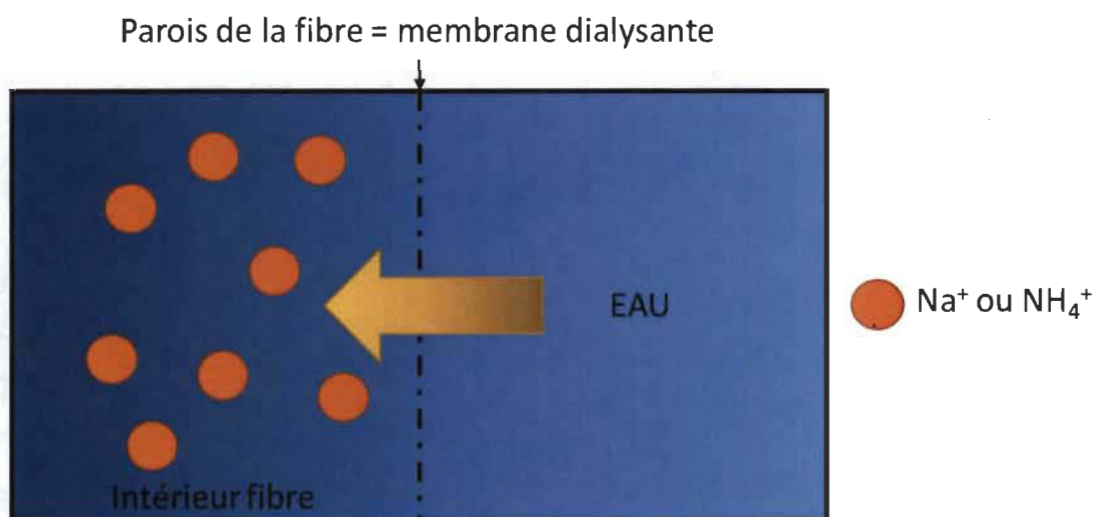


Figure 3.2 **Effet Gibbs Donnan**

Tableau 3.1 Longueur et humidité des fibres

	Longueur des fibres (mm)	Taux de fines (%)	Taux d'humidité (%)
FK	1,33	1,72	5,61
FKP-HYB	1,10	2,11	10,22
FKP-H	1,17	1,93	6,19
FKP-Na	1,35	1,17	10,76

Lors de la phosphorylation, un gain de masse de 35% est observé. Ceci est dû à l'ajout de groupements phosphates sans perte importante de fibres. Cette méthode de phosphorylation est donc rentable au vue de l'augmentation de la masse de substrat, pour 1g de fibres kraft on récupère 1,35 g de fibres phosphorylées. Économiquement parlant, ceci représente un véritable atout. En effet, on crée plus que l'on utilise au niveau de la fibre, sachant que c'est le substrat qui va nous servir par la suite pour réaliser l'adsorption.

3.2 Étude de l'adsorption

3.2.1 Temps optimal d'adsorption

L'adsorption de quatre métaux (le nickel, le cuivre, le cadmium et le plomb) par les trois formes de fibres a donc été étudiée à 20°C. Dans un premier temps, il a fallu déterminer le temps optimal d'adsorption. Des tests ont été effectués pour le nickel et le plomb, le plus faible et le plus grand en masse molaire, avec la fibre sous la forme acide. D'après les graphes (Fig. 3.3), au bout de 30 min l'équilibre d'adsorption est sûr d'être obtenu, nous avons donc choisi de travailler à ce temps d'adsorption.

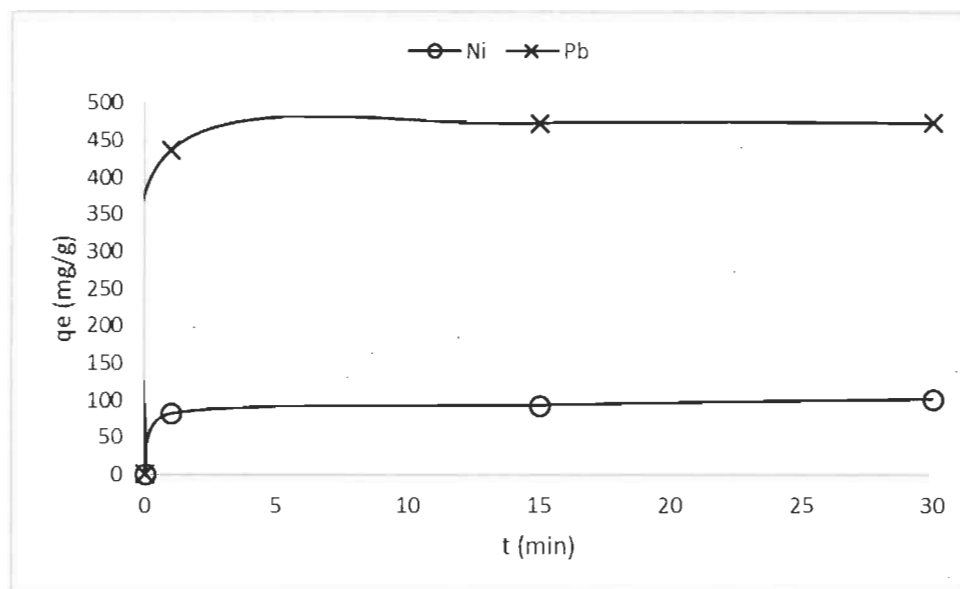


Figure 3.3 Détermination du temps optimal d'adsorption pour le nickel et le plomb avec FKP-H

En plus d'avoir déterminé le temps d'adsorption, on s'aperçoit que la réaction fait preuve d'une grande rapidité. Après une minute, la capacité d'équilibre est quasiment atteinte, ce qui induit une cinétique difficile à évaluer à l'aide de moyens techniques simples. Cette rapidité est intéressante pour une adaptation future en industrie, sous forme de cartouche par exemple.

3.2.2 Choix du modèle

Les différents modèles d'adsorption ont ensuite été confrontés pour déterminer lequel se rapproche le plus du système étudié. Pour cela l'adsorption des quatre métaux a été réalisée pour les différentes formes à 20°C et les coefficients de corrélations ont donc été comparés (Tab. 3.2). Sachant que les trois modèles sont à priori représentés par des droites, le coefficient de corrélation de la régression linéaire doit être proche de 1. Dans la plupart des cas, l'isotherme de Langmuir répond le mieux aux attentes avec un coefficient de corrélation aux alentours de 0,99. L'adsorption se fait donc de façon monocouche, avec des sites d'adsorptions qui sont équivalents et réparties de manière uniforme à la surface, dont l'adsorption sur un site ne dépend pas de l'adsorption des sites voisins, et suivant le même mécanisme.

Pour des raisons pratiques, malgré un coefficient de corrélation plus faible, les valeurs de l'énergie d'adsorption avec le modèle DR seront données car ils permettent de prédire facilement si on a plutôt des liaisons chimiques ou des liaisons physiques qui se forment.

Tableau 3.2 Coefficients de corrélation des régressions linéaires des trois modèles pour Ni, Cu, Cd et Pb pour les trois types de fibres

Fibres	Métal	Langmuir	DR	Freundlich
		R ²	R ²	R ²
FKP-HYB	Ni ²⁺	0,9995	0,8980	0,8792
	Cu ²⁺	0,9999	0,9695	0,9549
	Cd ²⁺	0,9999	0,8521	0,8838
	Pb ²⁺	0,9974	0,8443	0,9743
FKP-H	Ni ²⁺	0,9723	0,9402	0,9551
	Cu ²⁺	0,9850	0,9713	0,9923
	Cd ²⁺	0,9977	0,9883	0,9772
	Pb ²⁺	0,9984	0,9508	0,9505
FKP-Na	Ni ²⁺	0,9995	0,9736	0,9676
	Cu ²⁺	0,9997	0,9347	0,9593
	Cd ²⁺	0,9997	0,9727	0,9784
	Pb ²⁺	0,9995	0,9052	0,9220

3.2.3 Capacité maximum d'échange et énergie de liaison à 20°C

Maintenant que le modèle a bien été défini, la capacité maximale est donnée par la relation de Langmuir. Les graphiques de droite C_e/q_e en fonction de C_e (Fig. 3.4), provenant de l'inverse de l'équation de Langmuir, permettent de déterminer la capacité maximale d'adsorption.

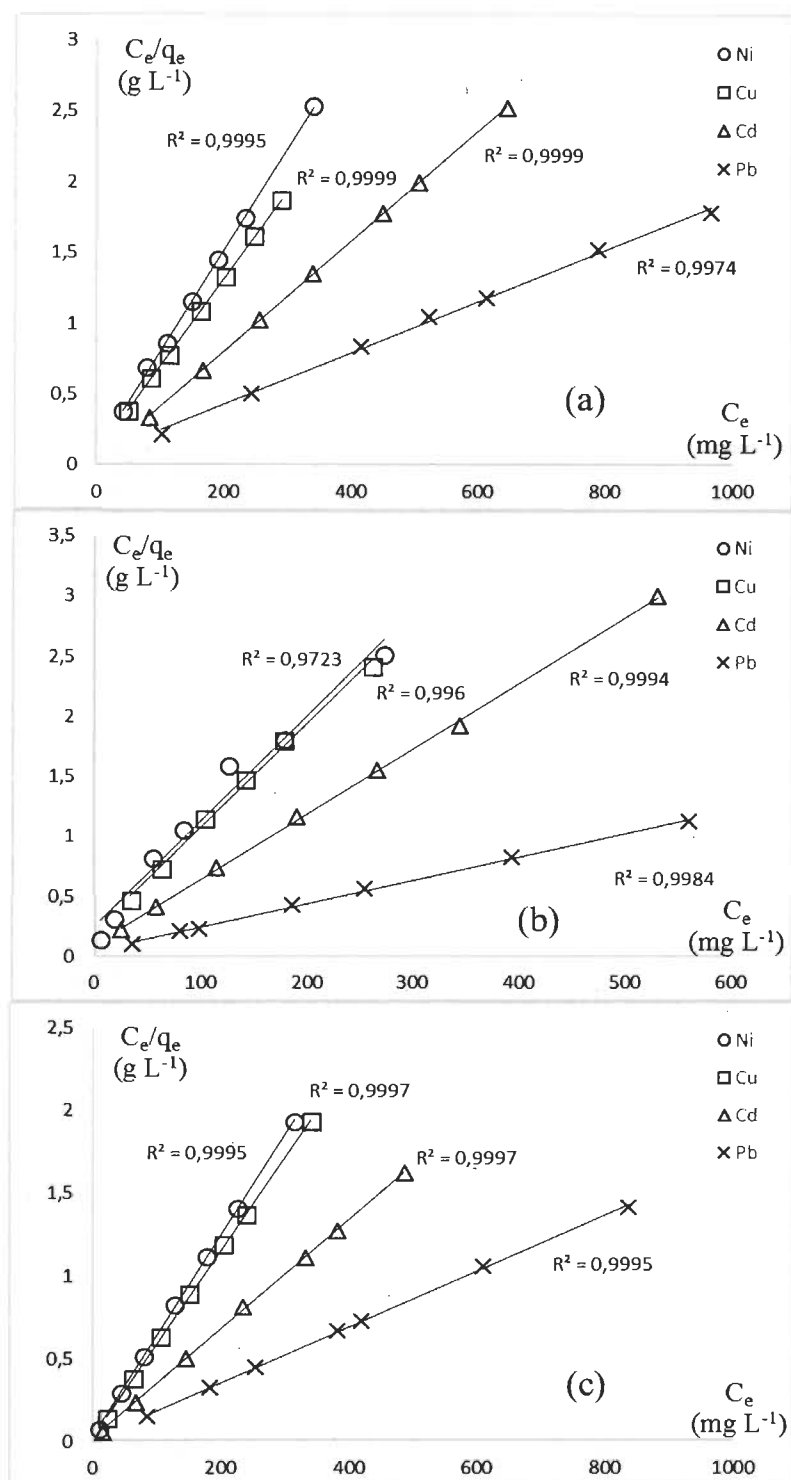


Figure 3.4 Isotherme de Langmuir pour FKP-HYB (a), FKP-H (b) et FKP-Na (c) à 20 °C pour Ni, Cu, Cd et Pb

A l'aide des équations de ces droites, il est possible de déterminer la capacité d'échange d'ions maximale avec l'inverse des pentes des régressions linéaires. Ici, les valeurs de

cette capacité maximale d'échange sont converties en mmol.g^{-1} (Tab. 3.3). D'autre part, le modèle de DR est intéressant pour donner le mécanisme de l'adsorption (chimique ou physique) donc les valeurs de l'énergie de liaisons sont aussi données.

Tableau 3.3 Capacité maximum d'échange des trois formes de fibres pour Ni, Cu, Cd et Pb à 20 °C et énergie de liaison. pH initial = 7

	KFP-HYB		KFP-H		KFP-Na	
	q_{max}	E	q_{max}	E	q_{max}	E
	(mmol g^{-1})	(kJ mol^{-1})	(mmol g^{-1})	(kJ mol^{-1})	(mmol g^{-1})	(kJ mol^{-1})
Ni	2,4	18,7	1,9	14,1	2,8	29,6
Cu	2,5	19,2	2,0	15,4	2,8	37,0
Cd	2,3	21,0	1,7	16,3	2,7	34,3
Pb	2,7	25,5	2,5	19,7	2,9	37,2

On s'aperçoit que la capacité d'échange maximale d'ions dépend du type de fibres kraft phosphorylées. En effet, la fibre sous forme acide adsorbe moins que la forme hybride qui elle-même est légèrement moins efficace que la fibre sous la forme sodium. Ayant les mêmes charges totales, cette différence s'explique par deux points essentiels que sont l'accessibilité des sites et la dissociation des contre-ions.

Pour l'accessibilité des sites, l'ordre est donné par le taux d'humidité. En effet, la fibre sous la forme sodium est celle qui gonfle le plus, par l'effet Gibbs-Donnan, en solution rendant les groupements phosphates plus libres d'accès pour les ions métalliques, tandis que la fibre sous forme acide ne gonfle pas énormément et est celle qui échange le moins.

Pour expliquer le phénomène et l'impact qu'a la dissociation (Fig. 3.5) des contre ions sur l'échange, les pK_a de la fibre sont nécessaires. Lors de leur détermination ($\text{pK}_{a1} = 2.98$ / $\text{pK}_{a2} = 7.14$), on s'est aperçu que ceux-ci avaient des valeurs semblables aux pK_a de l'ester de phosphate ($\text{pK}_{a1} = 3,01$ / $\text{pK}_{a2} = 6,89$). Ceci est normal, en effet le phos-

phate relié à la cellulose forme aussi un ester de phosphate. A l'aide de ces deux valeurs, il est possible de tracer les diagrammes des espèces en fonction du pH, et de voir si la dissociation est totale (en vert), partielle (en jaune) ou nulle (en rouge).

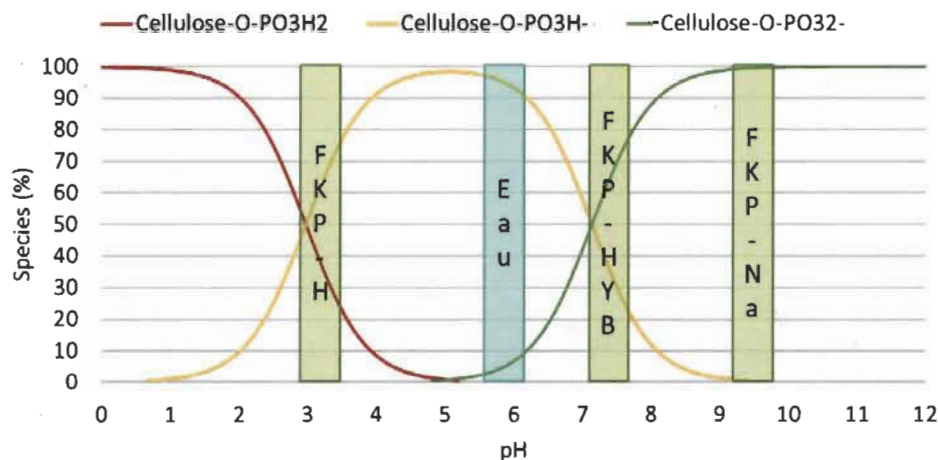
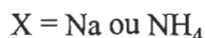


Figure 3.5 Diagramme des espèces en fonction du pH

Il suffit ensuite de mettre les différentes fibres dans de l'eau déminéralisée, qui a un pH entre 5,5 et 6, à la consistance de travail (0,2 g de fibres pour 100 mL d'eau), et faire une lecture de pH. On s'aperçoit que la fibre FKP-H (pH = 3,14) a un pH plus faible que celui de l'eau, cela s'explique par la libération de protons qui acidifient la solution. Pour la fibre sous la forme hybride (pH = 7,23) et sous la forme sodium (pH = 9,56), le pH est supérieur à celui de l'eau déminéralisé. Cela s'explique par l'hydrolyse de l'eau qui forme des ions hydroxy et la fibre se recharge légèrement en proton (Éq. 3.1).



Éq. 3.1

L'ordre de la dissociation est bien le même que celui de l'échange sur la fibre. FKP-H est moins dissociée et échange moins que FKP-HYB, elle-même moins que FKP-Na.

Lors de l'utilisation de la fibre sous la forme sodium, un autre phénomène peut se produire. En effet, les espèces métalliques peuvent se trouver elles-mêmes sous différentes formes. Pour exemple, le cuivre à un pH de 8 se trouve sous la forme $\text{Cu}(\text{OH})_2$ qui précipite. Malheureusement, nous n'avons pas observé ce phénomène.

On observe également que, suivant le type de fibre, la capacité est peu ou pas sélective. Cela se démontre par des valeurs en mmol.g^{-1} pour q_{max} très proches les unes des autres pour une forme de fibre donnée. Sinon, un ordre se distingue à peu près, offrant au plomb une meilleure adsorption sur les fibres puis au cuivre, suivi par le nickel et enfin le cadmium.

Pour finir, lorsque l'on se focalise sur l'énergie de liaison, on s'aperçoit que celle-ci est très nettement supérieure 8 kJ.mol^{-1} . Cela signifie que le mécanisme d'échange se fait par des liaisons chimiques de type ionique. Cela confirme les résultats précédents sur la grande capacité d'échange d'ions des fibres lignocellulosiques.

3.2.4 Comparaison de l'adsorption avec les substrats déjà étudiés

Tableau 3.4 Comparaison de la capacité maximale des fibres phosphorylées avec d'autres substrats

Type	Substrats	q_{max} (mmol.g^{-1})	Références
Fibres kraft phosphorylées	FKP-HYB	2,3 - 2,7	Etude
	FKP-H	1,7 - 2,5	Etude
	FKP-Na	2,7 - 2,8	Etude
Biosorbants	Paille d'orge	0,11	[40]
	Son de riz	0,27	[41]
	Coquille de noix de pécan	0,98	[42]
	Sciure de pin Sylvestre	0,10	[43]
	Pleurote	0,31	[44]
	Ecorce d'acacia	0,35	[45]
	Algues du Nil	0,27	[44]
	Géothite	0,05	[22]
	Montmorillonite	0,05	[22]

Tableau 3.5 Suite des comparaisons de la capacité maximale des fibres phosphorylées avec d'autres substrats

Type	Substrats	q_{\max} (mmol.g ⁻¹)	Références
Zéolites	Fe ₃ O ₄ / Bentonite	0,2 - 0,4	[46]
Charbon Actif	Paille de maïs	0,20	[47]
Résidus agricoles phosphorylés	Épi de maïs	0,40	[9]
	Coques d'avoine	0,58	[9]
	Pulpe de betterave à sucre	1,29	[9]
	Cellulose	1,23	[9]
Résidus agricoles sulfonés	Épi de maïs	0,82	[9]
	Coques d'avoine	0,55	[9]
	Pulpe de betterave à sucre	1,73	[9]
	Cellulose	2,06	[9]
Nanocristaux	Nanocristaux de cellulose	2,91	[48]
Résines commerciales	Dowex 50W	2,1 - 2,4	[31]

On s'aperçoit que notre substrat fait partie des meilleurs substrats que l'on puisse avoir pour dépolluer des eaux de métaux (Tab. 3.4 et 3.5).

En effet, lorsque l'on compare nos valeurs à celle de biosorbants, les valeurs de la capacité maximum d'échange des fibres lignocellulosiques phosphorylées les dépassent amplement. Les biosorbants possèdent des sites peu réactifs mais nombreux, grâce à leur grande surface spécifique, mais pas suffisamment pour dépasser notre fibre modifiée.

Il en est de même pour les zéolites et pour le charbon actif [49], qui comme les biosorbants ont des sites peu réactifs. De plus, les valeurs pour ces deux substrats varient énormément suivant le type de métal adsorbé, car il y a une sélectivité présente.

Comparativement à des produits agricoles sulfonés ou phosphorylés, cela va dépendre du substrat. En effet, on dépasse les valeurs d'adsorption vis-à-vis des épis de maïs et des

coques d'avoine modifiés, car leur modification chimique est bloquée par la présence de lignine. Pour ce qui est de la betterave à sucre, la présence de pectine qui a des groupements acide carboxylique, aide à l'adsorption et on peut atteindre des valeurs proches de celles de nos FKP-H qui sont celles qui fonctionnent le moins bien. Pour finir, sur la cellulose, la modification s'opère et les valeurs sont proches de celles de FKP-H pour la sulfonée. Seul problème, la modification complétée sur nos fibres les dégraderaient et donc ne faciliterait pas la filtration. D'ailleurs, la cellulose avec les groupements sulfonates est soluble dans l'eau.

Pour ce qui en est des nanoparticules, elles ont une grande capacité d'adsorption, due essentiellement à leur grande surface spécifique et ainsi leur grand nombre de sites actifs. Mais leur taille pose problème pour la filtration. En effet, elles sont tellement petites que la filtration sans agrégation est impossible. Pour qu'il y ait une agrégation suffisante, il faut que la quantité en métaux à adsorber soit suffisante. Dans l'exemple cité, une concentration minimale en cuivre est nécessaire pour qu'il y ait agrégation et qui est de 500 ppm.

Pour finir, nos fibres ressemblent énormément aux échanges d'ions. La capacité d'adsorption est similaire et les mécanismes d'adsorptions sont proches. En effet, l'énergie d'adsorption sur la fibre modifiée est très grande, ce qui signifie que les liaisons sont chimiques. C'est ce qu'on retrouve aussi avec les résines.

3.2.5 Étude thermodynamique

Afin de confirmer la grande efficacité des fibres kraft lignocellulosiques pour l'échange d'ions, une étude thermodynamique a finalement été menée.

Il est possible, avec l'isotherme de Langmuir, d'avoir une idée quant à la valeur de la variation d'enthalpie libre ΔG . Cette donnée est utile pour déterminer la variation d'enthalpie ΔH et la variation d'entropie ΔS (Éq. 3.2). En effet la droite ΔG en fonction de la température a pour pente ΔS et pour ordonnée à l'origine ΔH [50].

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Éq. 3.2}$$

ΔG = variation de l'enthalpie libre en kJ.mol^{-1}

T = température en K

ΔH = variation de l'enthalpie en kJ.mol^{-1}

ΔS = variation de l'entropie en $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

En plus de la valeur de ΔG à 20 °C déterminée précédemment, trois autres valeurs ont été trouvés à 10, 30 et 50 °C ce qui permet pour chaque métal d'obtenir une droite (Fig. 13) dont le coefficient de corrélation est supérieur de l'ordre de 0,9 et plus.

3.2.5.1 FKP-HYB

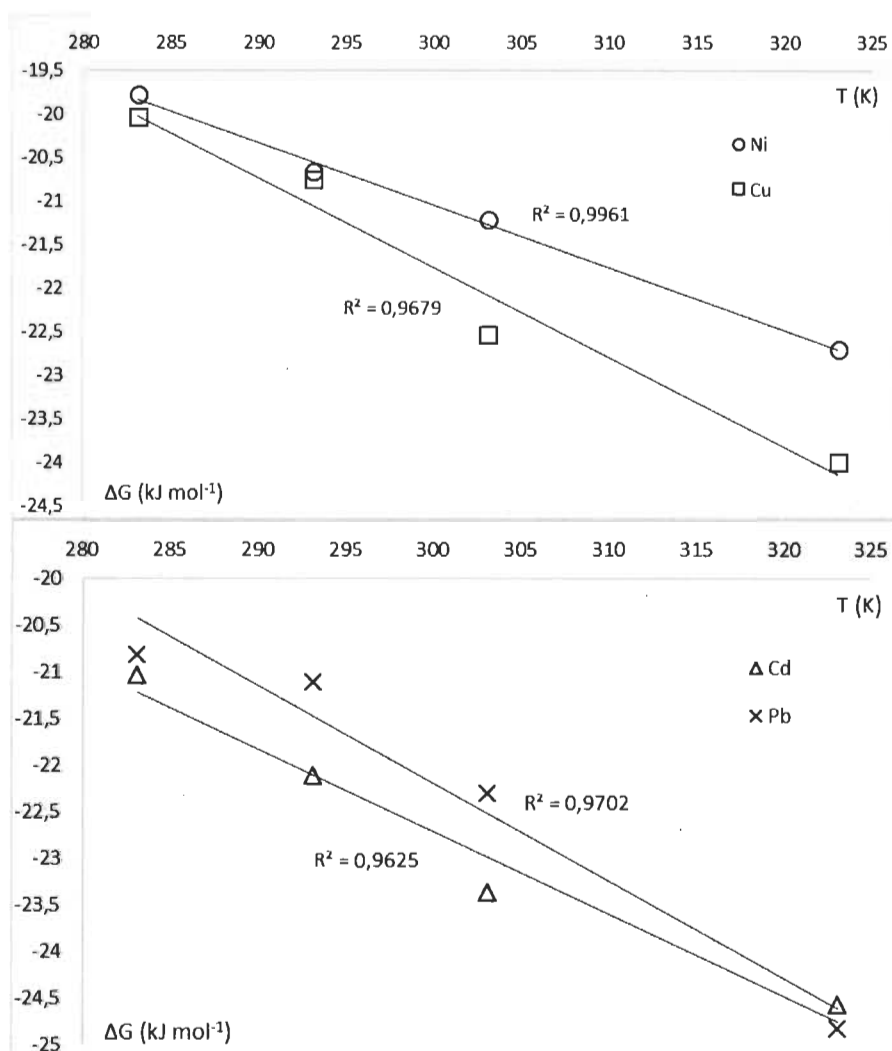


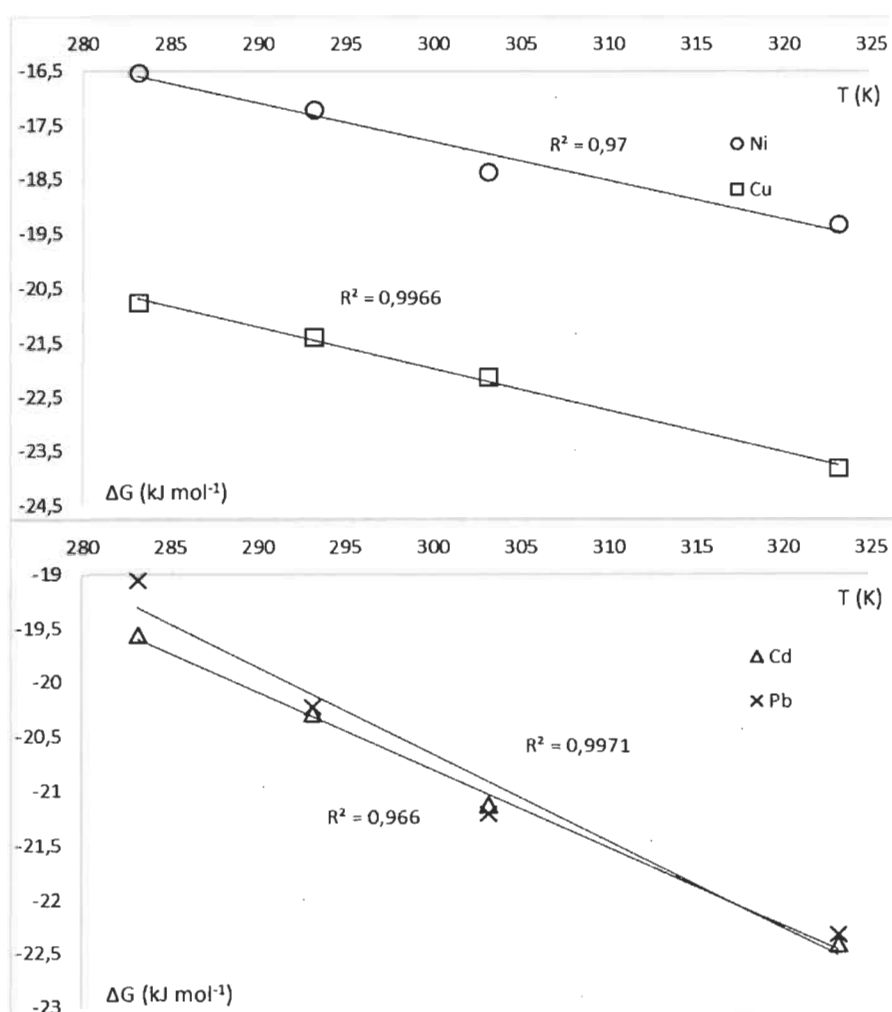
Figure 3.6 Thermodynamique d'adsorption de la forme hybride des fibres kraft phosphorylées pour Ni, Cu, Cd et Pb

Dans un premier temps, on s'aperçoit que la variation d'enthalpie libre de la réaction est négative (Fig. 3.6).

Étant donné la pente négative, on peut constater que la variation d'entropie est positive. L'ordonnée à l'origine est elle aussi positive (Tab. 3.6) donnant une variation d'enthalpie positive.

Tableau 3.6 Enthalpie et entropie de la réaction pour FKP-HYB

Métal	Ni	Cu	Cd	Pb
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	0,45	9,09	3,77	9,22
ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	0,07	0,10	0,09	0,10

3.2.5.2 KFP-H**Figure 3.7 Thermodynamique d'adsorption de la forme acide des fibres kraft phosphorylées pour Ni, Cu, Cd et Pb**

On s'aperçoit, là encore, que la variation de l'énergie de Gibbs est négative (Fig 3.7), que la variation d'enthalpie et la variation d'entropie sont positives (Tab. 3.7), mais avec des valeurs absolues inférieures aux valeurs pour la FKP-HYB.

Tableau 3.7 Enthalpie et entropie de la réaction pour FKP-H

Métal	Ni	Cu	Cd	Pb
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	3,50	1,09	0,70	3,41
ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	0,07	0,08	0,07	0,08

3.2.5.3 FKP-Na

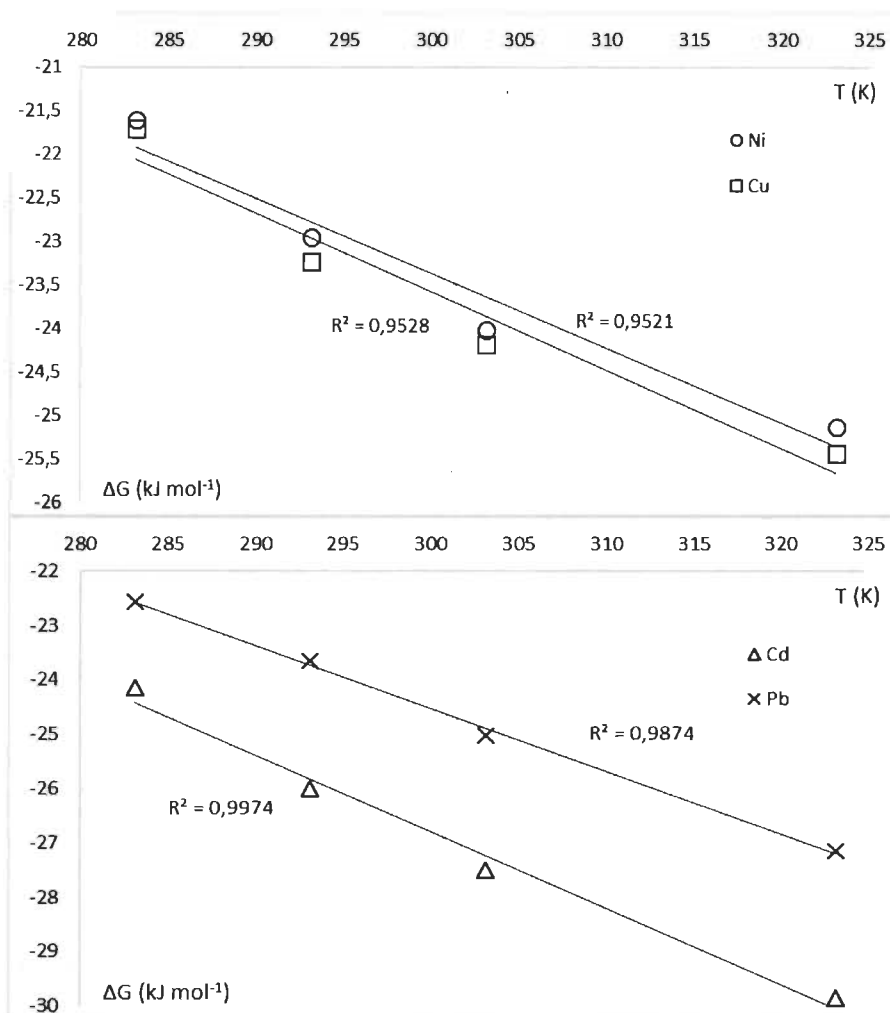


Figure 3.8 Thermodynamique d'adsorption de la forme sodium des fibres kraft phosphorylées pour Ni, Cu, Cd et Pb

On s'aperçoit, là encore, que la variation de l'énergie de Gibbs est négative (Fig. 3.8), que la variation d'enthalpie et la variation d'entropie sont positives (Tab.3.8), mais avec des valeurs absolues supérieures aux valeurs pour la FKP-HYB.

Tableau 3.8 Enthalpie et entropie de la réaction pour FKP-Na

Métal	Ni	Cu	Cd	Pb
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	2,37	3,38	15,47	10,12
ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	0,09	0,09	0,14	0,12

3.2.5.4 Synthèse des résultats

Lorsque la variation d'enthalpie libre est négative, cela signifie que la réaction se fait de manière spontanée. C'est-à-dire que l'adsorption des cations métalliques se fait plus aisément que leur désorption.

En plus d'être spontanée, l'adsorption est endothermique au vue de la valeur positive de la variation d'enthalpie, c'est-à-dire que si on apporte de la chaleur au système l'adsorption des métaux sur la fibre est favorisée.

De plus, le signe de la variation d'entropie, positif, montre une augmentation du désordre. Cela s'explique par deux choses, d'une part, l'échange qui se produit en solution, pour un ion métallique adsorbé, deux contre-ions du groupement phosphate, ici ammonium ou proton, sont libérés, ce qui augmente alors le désordre. D'autre part, une certaine homogénéité existe à la surface de la fibre au niveau des contre-ions, soit que des protons ou des ions sodiums, soit une répartition à 50% entre ions ammoniums et protons. Or, lors de l'adsorption, l'ion métallique vient briser cette homogénéité en devenant un contre ion des ions phosphates.

L'ordre précédent est toujours respecté : pour la forme acide les valeurs sont les plus faibles, puis la forme hybride et pour finir la forme sodium avec les valeurs les plus

hautes. Plus la réaction est spontanée, plus il y a d'adsorption. La logique est donc bien respectée de ce point de vue-là.

Habituellement, la chimisorption est un phénomène exothermique [16]. En effet, la variation d'enthalpie libre doit être négative pour que le processus soit spontané. La liberté de mouvement des espèces en solution est réduite lors de la réaction et donc la variation d'entropie est négative, ce qui induit une variation d'enthalpie négative et donc un phénomène exothermique. Néanmoins, la chimisorption peut être endothermique et ici le fait de libérer plus d'ions en solution augmente le désordre.

3.2.6 Étude d'adsorption sur une eau en sortie de mine

L'adsorption sur un échantillon d'effluent liquide prélevé en sortie de mine a été effectuée à l'aide des fibres kraft phosphorylées sous la forme hybride. Celui-ci contient un cocktail de métaux que l'on retrouve fréquemment, comme du cuivre, du fer, du chrome, du nickel à un pH initial acide de 2,7. Ne sachant pas l'exactitude de la concentration de tous les métaux comme le magnésium et le calcium et le degré d'oxydation de certains métaux, un excès important de fibre a été mis en contact avec cette solution pour neutraliser l'ensemble des charges positives dues aux métaux présents dans la solution.

Tableau 3.9 Adsorption sur une eau minière chargée en métaux par les FKP-HYB

Métal	Cu	Fe	Mn	Co	Ni	Cr	Cd
Concentration (ppm) avant échange d'ions	22	830	10,5	3,6	226	77	0
Concentration (ppm) après échange d'ions	< 0,5	13	< 0,5	< 0,5	16	45	0
% Adsorbé	100,00	98,43	100,00	100,00	92,92	41,56	100,00

Après adsorption (Tab. 3.9), on remarque que la quasi-totalité des métaux sont adsorbés, mis à part le chrome. Le chrome a plusieurs degrés d'oxydation, dont le degré VI qui à un pH aussi acide se retrouve sous forme hydrogénochromate HCrO_4^- qui est alors impossible à adsorber du fait que la fibre possède des sites anioniques et qu'elle ne peut donc pas adsorber des anions (Fig. 3.9). Mais une quantité de chrome est tout de même adsorbé, ceci est dû à l'équilibre avec les ions Cr^{3+} et Cr^{2+} aussi présent en solution.

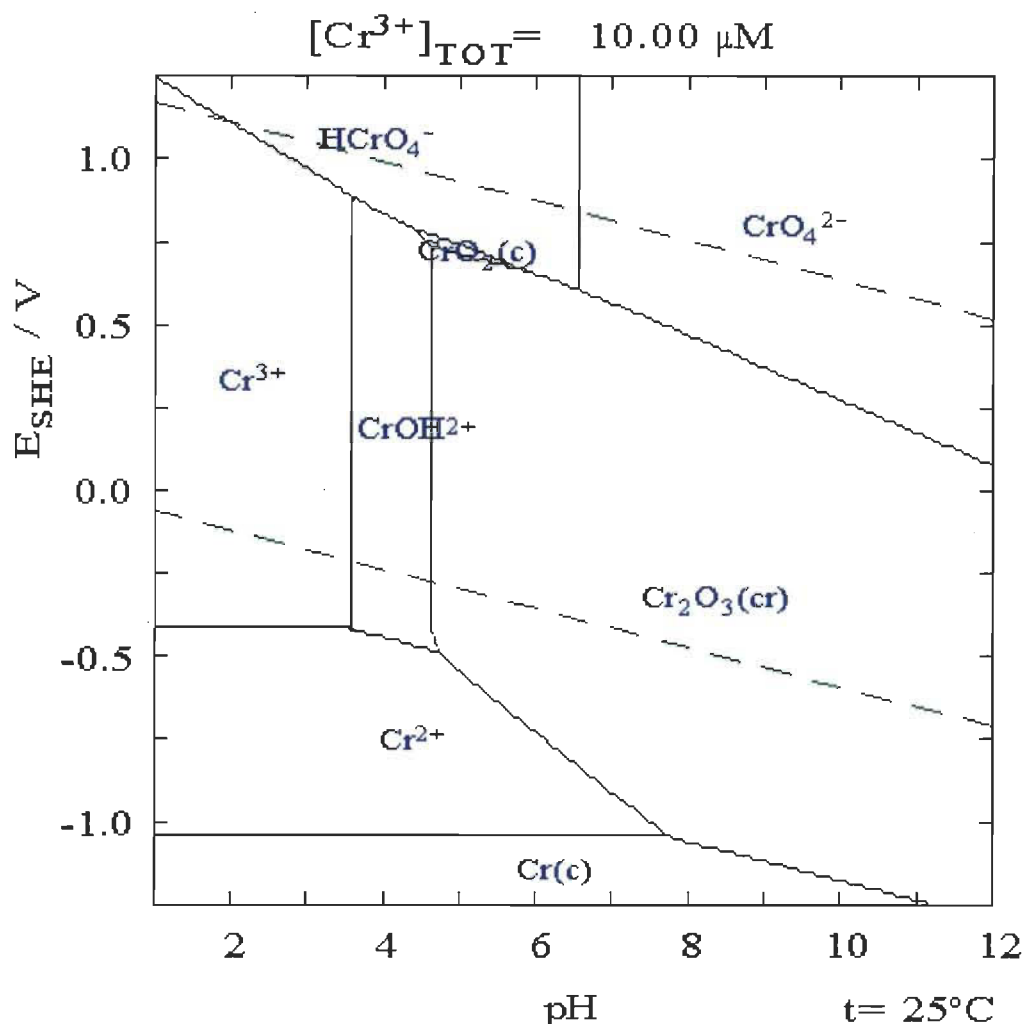


Figure 3.9 Diagramme de spéciation E-pH du chrome [51]

De plus, le pH à la fin est de 4,06 rendant la solution moins agressive pour la manipuler par la suite.

3.2.7 Étude qualitative de la désorption

La question qui maintenant est soulevée est : est-il possible de retirer les métaux une fois que ceux-ci sont fixés à la fibre? Deux tests de désorptions ont été opérés.

Un test d'adsorption avec la fibre FKP-Na qui a servi pour une solution de cuivre à 550 ppm à 20°C est utilisé pour évaluer la désorption. La masse de fibre récupérée est de 0,2161 g et la capacité d'échange est de 172,12 mg de cuivre pour 1 g de fibre. Le lavage s'effectue en milieu acide avec 100 mL de solution de HCl à 0,1 M. Pour des taux

d'humidité de la fibre compris entre 5% et 20%, il est alors possible de prédire quelle quantité maximale métaux va se retrouver dans l'eau à l'aide de l'équation (Éq. 3.3) suivante :

$$C_m = \frac{m_F \times (1 - TH/100) \times q_e}{V} \quad \text{Éq. 3.3}$$

C_m = concentration en métal attendus en solution en mol.L⁻¹

q_e = capacité d'échange de la fibre en mol.g⁻¹

V = volume de solution pour désorber (ici 100 mL) en L

m_F = masse de fibre en g

TH = taux d'humidité en %

Cette valeur est comprise entre 297,6 et 353,3 ppm.

Après désorption pendant 30min sous agitation, la solution contient 256 ppm de cuivre, ce qui signifie que la désorption se réalise mais pas de manière complète, le système se mettant toujours en équilibre. Suite à cela, deux autres désorptions ont été réalisées sur la fibre que l'on récupère à la fin, et la désorption continue à s'effectuer. Pour pallier à ce problème qui est causé par un équilibre, il sera intéressant d'étudier la désorption en flux continue.

Cette opération a été réalisée avec de la soude à 0,1 M avec le test réalisé avec FKP-Na ayant servi pour une solution de cuivre à 500 ppm à 20°C, mais après désorption il n'était pas possible de quantifier la cuivre en solution. En effet, la quantité était trop faible. Cela s'explique par le fait que lors de la désorption, la fibre se retrouve sous sa forme ammonium. Cette forme est celle qui est la plus efficace en terme d'adsorption de métaux, donc celle-ci ré-adsorbe automatiquement les cations de cuivre.

Chapitre 4 - Conclusions

La phosphorylation des fibres kraft est une méthode intéressante pour obtenir de nouveaux substrats pouvant avoir des utilités diverses et qui peuvent permettre aux industries des pâtes et papier canadiennes d'assurer leur pérennité malgré la faible demande en papier journal et le coût important de la fibre issue du bois. Ces fibres peuvent être utilisées pour différentes application dont l'échange d'ions.

Après avoir vu la grande rapidité de la réaction d'adsorption qui n'est pas mesurable, nous nous sommes rendu compte que l'adsorption était monocouche et que la surface était homogène car le modèle d'adsorption suivait l'isotherme de Langmuir. Ainsi, il a été possible de calculer la capacité maximale d'échange. Celle-ci variait suivant les contre-ions des groupements phosphates. Ainsi la fibre sous la forme sodium est celle qui adsorbe le mieux, suivie par celle sous la forme hybride et enfin celle sous la forme acide. Ceci est dû au gonflement plus ou moins important de la fibre, donnant un accès plus simple aux groupements phosphate, mais aussi à la dissociation plus ou moins importante des contre-ions des groupements fonctionnels. En comparaison de différents substrats sur lesquelles des études sont faites, la capacité maximale d'adsorption est élevée, de l'ordre de ceux des échanges d'ions. Mais la fibre kraft phosphorylée a de nombreux avantages. C'est un polymère naturel, abondant et biodégradable dont la longueur permet une filtration simple et efficace. On s'aperçoit que la sélectivité en fonction du métal est négligeable. Ce qui est un véritable atout pour épurer un effluent minier.

Cette grande capacité d'adsorption est non due à une grande surface d'échange mais à des sites d'adsorption forts. Les liaisons qui se créaient entre le cation métallique et la fibre est forte, faisant de notre fibre un échangeur d'ion et non un adsorbat.

Le meilleur compromis reste cependant la fibre sous la forme hybride, car elle est obtenue après la phosphorylation et possède une forte capacité d'échange, de l'ordre des résines commerciales existantes.

Enfin, du point de vue thermodynamique, le fait que l'adsorption soit endothermique est intéressant. En effet, les eaux de rejets ont une température souvent plus élevée que 20°C. L'adsorption augmentant avec la température, l'adsorption sera facilitée.

Pour finir, il est possible de désorber, mais il reste à quantifier cette réaction. Cependant, on peut imaginer qu'il sera plus simple de désorber par un flux continu.

Il manque aussi une adaptation à l'échelle industrielle, pour voir qu'elle système correspondrait le mieux (flux continue, lit, fibre dans un réacteur, cartouche de fibres...) car la forme d'utilisation peut varier facilement avec la fibre.

Il faut aussi évaluer le coût de ce procédé. Pour cela il faut connaître le coût de la fibre qui est d'environ 1070 \$CDN la tonne [52] en 2016. En y ajoutant les prix de l'urée [53], et de l'ester de phosphate [54][55], et en comptabilisant à la fois le gain de masse et le taux d'humidité, on obtient un substrat qui coûte 3,91 \$CDN par gramme de fibre anhydre. Pour poursuivre, nous prendrons l'exemple de l'adsorption du plomb à l'aide de la fibre FKP-HYB à 20°C et nous comparerons les valeurs à d'autres manières d'opérer (précipitation, résines échangeuses d'ions et écorces) (Tab. 4.1).

Tableau 4.1 Comparaison économique des fibres FKP-HYB avec trois d'autres méthodes

Méthodes	q_{\max} (mmol.g ⁻¹) Pb	Coût \$CDN.g ⁻¹ récupéré Pb	Références
Précipitation	0,035	13,18	[56]
Résines	1,96	2,29	[32]
Ecorces NaOH	0,225	0,11	[26]
FKP-HYB 20°C	2,7	6,99	Étude

On s'aperçoit que le coût du plomb récupéré par notre substrat est deux fois supérieur à celui d'une résine échangeuse d'ions mais deux fois moins chères que la précipitation. Et enfin, l'écorce a un faible prix pour son plomb récupéré. Mais on s'aperçoit que notre fibre absorbe beaucoup plus que les autres substrats, donc on en utilisera moins. En plus, sa forme modulable est un véritable atout, comparée à une résine le substrat est naturel et biodégradable, et comparativement à une écorce, FKP-HYB n'est pas sélectif.

En effet, la réaction est simple et les produits peu coûteux. Néanmoins, la possibilité de désorber facilement serait intéressante pour réutiliser le substrat et rendre viable le processus même si cela n'est pas forcément nécessaire.

Les fibres kraft lignocellulosiques phosphorylées ont un bel avenir et pourra certainement concurrencer les résines échangeuses d'ions et tous pleins d'autres substrats.

Bibliographie

- [1] ICI.Radio-Canada.ca, Z.É.-. Le coût élevé de la fibre de bois a des impacts en Abitibi-Témiscamingue. <http://ici.radio-canada.ca/regions/abitibi/2016/01/06/005-fibre-de-bois-cout-abitibi-temiscamingue.shtml> (Accessed Aug 16, **2016**).
- [2] Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Pulp and Paper Capacities: Survey = Capacités de La Pâte et Du Papier : Enquete = Capacidades de Pasta Y Papel : Estudio. 2012-2017. 2012-2017.; 2013.*
- [3] Tree. http://www.infovisual.info/01/002_en.html (Accessed May 11, **2016**).
- [4] Biermann, C.J. *Handbook of Pulping and Papermaking*; Academic Press, **1996**.
- [5] Défis scolaires : Accueil dans un défi. http://crdp38.phpnet.org/defi_php/module.php?epreuve=2005_2006_1_1&no=1 (Accessed May 12, **2016**).
- [6] Faugeras, P.-A. *Valorisation Des Fibres Lignocellulosiques de La Pâte À Papier*; Université du Québec à Trois-Rivières, **2012**.
- [7] Bioraffinerie, biomasse lignocellulosique, lignine, hémicellulose, procédé. <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2013/bioraffinerie-usine-pate-papier.htm> (Accessed Apr 16, **2015**).
- [8] Les fabriques de pâtes et papiers au Québec : Procédés, rejets et réglementation. http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/milieu_ind/bilans/pates-procedes-rejets-reglementation.pdf (Accessed May 11, **2016**).
- [9] Lehrfeld, J. Conversion of Agricultural Residues into Cation Exchange Materials. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, *61*, 2099–2105.
- [10] Nada, A.-A.; Hassan, M.L. Phosphorylated Cation-Exchangers from Cotton Stalks and Their Constituents. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *89*, 2950–2956.
- [11] Nada, A.M.A.; Eid, M.A.; Sabry, A.I.; Khalifa, M.N. Preparation and Some Applications of Phosphosulfonated Bagasse and Wood Pulp Cation Exchangers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *90*, 97–104.
- [12] El-Gendy, A.A.; Mohamed, S.H.; Abd-Elkader, A.H. Ion Exchanger from Chemically Modified Banana Leaves. *Carbohydr. Polym.*, **2013**, *96*, 481–486.

- [13] Suflet, D.M.; Chitanu, G.C.; Popa, V.I. Phosphorylation of Polysaccharides: New Results on Synthesis and Characterisation of Phosphorylated Cellulose. *React. Funct. Polym.*, **2006**, *66*, 1240–1249.
- [14] Shi, Y.; Belosinschi, D.; Brouillette, F.; Belfkira, A.; Chabot, B. Phosphorylation of Kraft Fibers with Phosphate Esters. *Carbohydr. Polym.*, **2014**, *106*, 121–127.
- [15] Shi, Y.; Belosinschi, D.; Brouillette, F.; Belfkira, A.; Chabot, B. The Properties of Phosphorylated Kraft Fibers. *BioResources*, **2015**, *10*, 4375–4390.
- [16] Atkins, P.; De Paula, J. *Chimie Physique 3ème Edition*; De Boeck Université.; De Boeck: Bruxelles, **2008**.
- [17] Auerbach, S.M.; Carrado, K.A.; Dutta, P.K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*; CRC Press, **2003**.
- [18] Thomas Edward Thorpe. *A Dictionary of Applied Chemistry*; Longmans, Green, and Co., **1921**.
- [19] Hubbe, M.A.; Rojas, O.J.; Lucia, L.A.; Sain, M. Cellulosic Nanocomposites. *BioResources*, **2008**, *3*, 929–980.
- [20] Lussac, E.D.G. Adsorption Des Éléments Traces Métalliques Par Les Écorces Forestières, Un Co-Produit de La Filière Bois. Optimisation Des Propriétés Par Modifications Induites Par Voies Chimique et Biologique. **2015**.
- [21] Chen, X.; Chen, G.; Chen, L.; Chen, Y.; Lehmann, J.; McBride, M.B.; Hay, A.G. Adsorption of Copper and Zinc by Biochars Produced from Pyrolysis of Hardwood and Corn Straw in Aqueous Solution. *Bioresour. Technol.*, **2011**, *102*, 8877–8884.
- [22] Wu, Z.; Gu, Z.; Wang, X.; Evans, L.; Guo, H. Effects of Organic Acids on Adsorption of Lead onto Montmorillonite, Goethite and Humic Acid. *Environ. Pollut.*, **2003**, *121*, 469–475.
- [23] Villalobos, M.; Cheney, M.A.; Alcaraz-Cienfuegos, J. Goethite Surface Reactivity: II. A Microscopic Site-Density Model That Describes Its Surface Area-Normalized Variability. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, *336*, 412–422.
- [24] Helmy, A.K.; Ferreira, E.A.; De Busseti, S.G. Surface Area Evaluation of Montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, *210*, 167–171.
- [25] Liu, F.; Shan, C.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Pan, B. Enhanced Removal of EDTA-Chelated Cu(II) by Polymeric Anion-Exchanger Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *J. Hazard. Mater.*, **2017**, *321*, 290–298.

- [26] Argun, M.E.; Dursun, S.; Karatas, M. Removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Ni(II) from Water Using Modified Pine Bark. *Desalination*, **2009**, *249*, 519–527.
- [27] Rakhshaei, R.; Noorani, Y. Comparing Three Methods of Simultaneous Synthesis and Stabilization of Fe₃O₄ Nanoparticles: Changing Physicochemical Properties of Products to Improve Kinetic and Thermodynamic of Dye Adsorption. *J. Magn. Mater.*, **2017**, *422*, 128–140.
- [28] Alexandratos, S.D. Ion-Exchange Resins: A Retrospective from *Industrial and Engineering Chemistry Research*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 388–398.
- [29] Introduction à l'échange d'ions. http://dardel.info/IX/IX_Intro_FR.html (Accessed Aug 16, **2016**).
- [30] Kocaoba, S. Comparison of Amberlite IR 120 and Dolomite's Performances for Removal of Heavy Metals. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *147*, 488–496.
- [31] Pehlivan, E.; Altun, T. The Study of Various Parameters Affecting the Ion Exchange of Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ from Aqueous Solution on Dowex 50W Synthetic Resin. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, *134*, 149–156.
- [32] Malla, M.E.; Alvarez, M.B.; Batistoni, D.A. Evaluation of Sorption and Desorption Characteristics of Cadmium, Lead and Zinc on Amberlite IRC-718 Iminodiacetate Chelating Ion Exchanger. *Talanta*, **2002**, *57*, 277–287.
- [33] Zeta Potential - HORIBA. <http://www.horiba.com/fr/scientific/products/particle-characterization/technology/zeta-potential/> (Accessed Aug 16, **2016**).
- [34] Griffiths, P.R.; Haseth, J.A.D. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*; John Wiley & Sons, **2007**.
- [35] Kumar, M.S.; Galil, M.S.A.; Suresha, M.S.; Sathish, M.A.; Nagendrappa, G.; others. A Simple Spectrophotometric Determination of Phosphate in Sugarcane Juices, Water and Detergent Samples. *J. Chem.*, **2007**, *4*, 467–473.
- [36] absorption spectra - the Beer-Lambert Law. <http://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisible/beerlambert.html> (Accessed Aug 16, **2016**).
- [37] Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.*, **2010**, *156*, 2–10.
- [38] Günay, A.; Arslankaya, E.; Tosun, İ. Lead Removal from Aqueous Solution by Natural and Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium and Kinetics. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *146*, 362–371.

- [39] THE GIBBS-DONNAN EQUILIBRIUM, CELL VOLUME, COLLOID OSMOTIC PRESSURE & THE STARLING HYPOTHESIS. <http://www.people.vcu.edu/~mikuleck/courses/gdeq/sld001.htm> (Accessed Aug 16, **2016**).
- [40] Pehlivan, E.; Altun, T.; Parlayıcı, S. Utilization of Barley Straws as Biosorbents for Cu²⁺ and Pb²⁺ Ions. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *164*, 982–986.
- [41] Krishnani, K.; Meng, X.; Christodoulatos, C.; Boddu, V. Biosorption Mechanism of Nine Different Heavy Metals onto Biomatrix from Rice Husk. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *153*, 1222–1234.
- [42] Vaggetti, J.C.P.; Lima, E.C.; Royer, B.; da Cunha, B.M.; Cardoso, N.F.; Brasil, J.L.; Dias, S.L.P. Pecan Nutshell as Biosorbent to Remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *162*, 270–280.
- [43] Taty-Costodes, V.C.; Fauduet, H.; Porte, C.; Delacroix, A. Removal of Cd(II) and Pb(II) Ions, from Aqueous Solutions, by Adsorption onto Sawdust of *Pinus Sylvestris*. *J. Hazard. Mater.*, **2003**, *105*, 121–142.
- [44] Vimala, R.; Das, N. Biosorption of Cadmium (II) and Lead (II) from Aqueous Solutions Using Mushrooms: A Comparative Study. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *168*, 376–382.
- [45] Munagapati, V.S.; Yarramuthi, V.; Nadavala, S.K.; Alla, S.R.; Abburi, K. Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia Leucocephala* Bark Powder: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. *Chem. Eng. J.*, **2010**, *157*, 357–365.
- [46] Yan, L.; Li, S.; Yu, H.; Shan, R.; Du, B.; Liu, T. Facile Solvothermal Synthesis of Fe₃O₄/bentonite for Efficient Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution. *Powder Technol.*, **2016**, *301*, 632–640.
- [47] Chen, R.-J.; Chen, P.-C.; Prasannan, A.; Vinayagam, J.; Huang, C.-C.; Chou, P.-Y.; Weng, C.-C.; Tsai, H.C.; Lin, S.-Y. Formation of Gold Decorated Porphyrin Nanoparticles and Evaluation of Their Photothermal and Photodynamic Activity. *Mater. Sci. Eng. C*, **2016**, *63*, 678–685.
- [48] Sheikhi, A.; Safari, S.; Yang, H.; van de Ven, T.G.M. Copper Removal Using Electrosterically Stabilized Nanocrystalline Cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 11301–11308.
- [49] Inyang, M.I.; Gao, B.; Yao, Y.; Xue, Y.; Zimmerman, A.; Mosa, A.; Pulammanappallil, P.; Ok, Y.S.; Cao, X. A Review of Biochar as a Low-Cost Adsorbent for Aqueous Heavy Metal Removal. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2016**, *46*, 406–433.

- [50] Koçer, O.; Acemioğlu, B. Adsorption of Basic Green 4 from Aqueous Solution by Olive Pomace and Commercial Activated Carbon: Process Design, Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Desalination Water Treat.*, **2016**, *57*, 16653–16669.
- [51] Projet. <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/bei/beiere/book/export/html/1789> (Accessed Aug 16, **2016**).
- [52] Insee - Bases de données - BDM - Cours des matières premières importées - Pâte à papier (Chicago) - Indice NBSK - Prix en US dollars par tonne. <http://www.bdm.insee.fr/bdm2/affichageSeries?idbank=000852059> (Accessed Sep 22, **2016**).
- [53] Urea GE Healthcare, 17-1319-01, pack of 500 g | Sigma-Aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/ge17131901?lang=fr®ion=FR> (Accessed Sep 22, **2016**).
- [54] 1-Dodecanol | Sigma-Aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/1dodecanol1863311253811?lang=fr®ion=FR> (Accessed Sep 22, **2016**).
- [55] Phosphorus pentoxide, desiccant, with moisture indicator | P2O5 | Sigma-Aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/79610?lang=fr®ion=FR> (Accessed Sep 22, **2016**).
- [56] Meunier, N.; Drogui, P.; Montané, C.; Hausler, R.; Mercier, G.; Blais, J.-F. Comparison between Electrocoagulation and Chemical Precipitation for Metals Removal from Acidic Soil Leachate. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, *137*, 581–590.